

**Untersuchungen
zur Simulierung und Optimierung
von Flotationskaskaden**

von

Friedrich Kaufmann

Erlangen 1972

1972 # 315



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen zur Simulierung und Optimierung von Flotationskaskaden

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

Friedrich Kaufmann

Erlangen 1972

Untersuchungen zur Simulation und Optimierung von Flotationskaskaden

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 4. 2. 1972

Tag der Promotion: 20. 3. 1972

Dekan: Prof. Dr. O. Molerus

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. S. Peter

Erlangen 1972

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Anlagenbilanzierung	3
2.1	Rechenbeispiel	4
2.2	Bilanzierung unter Verwendung mathematischer Modelle	8
2.2.1	Simultane Lösungen	9
2.2.2	Sequentielle Lösungen	10
2.2.2.1	Schnittstellensuche	11
2.2.2.2	Iterationsverfahren	12
2.2.2.2.1	Direkte Iteration	12
2.2.2.2.2	Relaxation	13
2.2.2.2.3	Optimierung	14
2.2.2.3	Vergleich der Iterationsverfahren	15
2.2.2.4	Bilanzprogramme	17
2.3	Bilanzierung unter Verwendung von Meßwerten	19
2.3.1	Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung	21
2.3.2	Bilanzierung mit Fehlerausgleichsrechnung	22
2.3.2.1	Mittelwert aus Ergebnissen der Bilanzgleichungen	22
2.3.2.2	Minimierung der verbleibenden Fehler in den Bilanzgleichungen	23
2.3.2.3	Minimierung der Fehlerquadrate	25
2.3.2.3.1	Linearisierung der Bilanzgleichungen	26
2.3.2.3.2	Lagrangesche Multiplikatoren	28
2.3.2.3.3	Gewichtung der Bilanzgleichungen	29
2.3.2.3.4	Einsetzverfahren	32
2.3.2.4	Vergleich der Methoden	33
2.3.2.5	Elimination von Ausreißern	36
2.4	Zusammenfassung	42

3.	Flotationskinetische Untersuchungen	43
3.1	Einheitlicher Hydrophobierungsgrad der Partikel	43
3.2	Uneinheitlicher Hydrophobierungsgrad der Partikel	47
3.2.1	Erfassung durch die Summation von Klassen einheitlichen Hydrophobierungsgrads	48
3.2.2	Erfassung durch eine Modellvorstellung	49
3.3	Kombiniertes Modell	
3.4	Experimentelle Untersuchungen in einer Kreislaufapparatur	57
3.4.1	Kreislaufapparatur	57
3.4.1.1	Laborversuche mit Trübe I	60
3.4.1.2	Laborversuche mit Trübe II	62
3.4.2	Technische Flotation	66
3.4.2.1	Flotationsgeschwindigkeit in einer technischen Pb-Flotation	66
3.4.2.2	Flotationsgeschwindigkeit in einer technischen Zn-Vorflotation	67
3.5	Anpassung der Meßwerte an die Schätzwerte der Modelle	69
3.6	Selektivität	71
3.7	Optimierung der Zn-Vorflotation	75
3.8	Zusammenfassung	79
4.	Messung von Blasengrößen in Flotationszellen	80
4.1	Meßverfahren	81
4.2	Summen- und Verteilungskurven	85
4.3	Messungen in einer WEDAG-Laborzelle	86
4.3.1	Einfluß der Zellenparameter	86
4.3.2	Einfluß der Reagenzien	92
4.4	Messungen in technischen Flotationszellen	95
4.4.1	Technische Zelle mit Eigenbelüftung	95
4.4.2	Technische Zelle mit Fremdbelüftung	101
4.5	Zusammenfassung	107
5.	Schluß und Ausblick	107

Anhang I:	Programm MATRIX zum Ordnen von Gleichungssystemen bei sequentieller Lösung	109
Anhang II:	Rechenbeispiele und Rechenprogramm BILA zur Bilanzierung mit Fehlerausgleichsrechnung	128
Anhang III:	Auswertung der Versuche zur Blasengrößenmessung	174
	Literaturverzeichnis	180
	Symbolverzeichnis	184

1. Einleitung

Die Flotation ist ein Aufbereitungsverfahren, in dem die in wässriger Suspension vorliegenden Partikel aufgrund ihrer uneinheitlichen Grenzflächeneigenschaften voneinander getrennt werden. Beim Einleiten von Luftbläschen in eine Flotationszelle haftet sich die hydrophobe Komponente (z.B. Zinkblende) an die Luftbläschen an und wird an der Oberfläche als Schaum (Konzentrat) ausge tragen, während die hydrophile Komponente (z.B. Gangart) in der Zelle verbleibt. Die Hydrophobie der Partikel kann durch die Zugabe von Reagenzien beeinflusst werden.

Die Simulierung und Optimierung von Anlagen auf elektro-nischen Rechnern wird im allgemeinen unter Verwendung mathematischer Modelle der Prozeßstufen durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten bereiten dabei die Berechnung der Rückführungen in den Anlagen. Deshalb sollen im Abschnitt 2.2 der Arbeit verschiedene in der Literatur beschriebene Methoden der Anlagenbilanzierung vergli-chen werden.

Eine Anlage kann auch auf der Grundlage von Meßwerten bilanziert werden. Dazu sollen im Abschnitt 2.3 die in der Praxis üblichen Methoden kritisch betrachtet und neue Methoden der Fehlerausgleichsrechnung bei überbestimmten Bilanzgleichungen entwickelt werden. Es soll ein Compu-terprogramm erstellt werden, das erstens prüft, ob alle Ströme im Bilanzraum durch die Meßwerte eindeutig be-stimmt werden, zweitens in überbestimmten Systemen durch die Minimierung der Fehlerquadrate fehlerausgeglichene gemessene und ungemessene Ströme berechnet und drittens eine Residuenanalyse zur Elimination von Ausreißern unter den Meßwerten durchführt.

Die diskutierten Methoden der Bilanzierung lassen sich allgemein auf stationär betriebene Anlagen anwenden. Speziell zur Simulierung und Optimierung von Flotationsprozessen wird in Abschnitt 3 ein neues kinetisches Modell entwickelt, das den Einfluß uneinheitlicher Hydrophobie der Partikel einer Komponente auf die Flotationsgeschwindigkeit berücksichtigt. Meßergebnisse in einer Laborapparatur und in technischen Flotationen bestätigen die Brauchbarkeit dieses Modells. In Kombination mit dem von Lengler [1] entwickelten Modell werden damit die beiden wichtigen Einflüsse auf die Flotationsgeschwindigkeit, die Behinderung der Flotation durch Bedeckung der Blasen und die uneinheitliche Hydrophobie der Partikel einer Komponente, erfaßt.

Nähere Einblicke in die Flotationskinetik und in das Verhalten von Flotationszellen soll in Abschnitt 4 durch die Blasengrößenmessung in Abhängigkeit von der Reagenzindosierung und Zellenparameter gewonnen werden. Durch die Aufnahme der Blasenvolumen-Verteilungskurve kann der mittlere Grenzflächendurchsatz gas/flüssig und damit der Bedeckungsgrad der Blasen mit Feststoff berechnet werden. Unabhängig von dieser Arbeit wurde parallel dazu ein ähnliches Meßprinzip von Todtenhaupt [2] entwickelt.

2. Anlagenbilanzierung

Die Simulation und Optimierung von stationär betriebenen Anlagen gewinnt immer mehr an Bedeutung, da der numerische Aufwand bei der Anlagenbilanzierung sehr hoch ist, und es für eine optimale Betriebsweise der Gesamtanlage nicht genügt, die einzelnen Prozeßstufen (Knoten) isoliert zu optimieren. Anlagen lassen sich durch die Material- und Energiebilanzen um die einzelnen Knoten und durch Modellgleichungen für die einzelnen Knoten simulieren, die z.B. bei vorgegebener Zusammensetzung der zulaufenden Ströme zu einem Reaktor oder einer Trenneinheit die Zusammensetzung der ablaufenden Ströme bestimmen. Zur Lösung dieser im allgemeinen nichtlinearen Bilanz- und Modellgleichungen werden simultane und sequentielle Methoden (Abschnitt 2.2.1 bzw. 2.2.2) verwendet. Die minimale Anzahl von Variablen, die infolge von Rückführungen in Anlagen bei sequentiellen Lösungsmethoden iterativ bestimmt werden müssen, kann durch ein von Ledet und Himmelblau [11], [12] angegebenes Programm berechnet werden. Es ist im Anhang I aus der Originalliteratur in USASI-FORTRAN übersetzt, wobei einige Programmierfehler beseitigt sind. Zur Beurteilung der erforderlichen Rechenzeit für die Anlagenbilanzierung und des Programmaufwands für die bei sequentiellen Lösungen verwendeten Iterationsmethoden der Direkten Iteration, Relaxation und Optimierung wird eine von Ketchum [23] angegebene Anlage in Abschnitt 2.1 durchgerechnet. Die Bilanzgleichungen werden in einer für das Einlesen in den Computer geeigneten Schreibweise durch die Knotenmatrix [29] in Abschnitt 2.1 formuliert.

Bei der Anlagenbilanzierung unter Verwendung von Meßwerten können ebenfalls die im Abschnitt 2.2 beschriebenen simultanen und sequentiellen Lösungsmethoden verwendet werden, wenn die Bilanzgleichungen um die Knoten durch

die Meßwerte bestimmt sind. Wenn das Bilanzgleichungssystem durch die Meßwerte überbestimmt ist, können die von den Meßinstrumenten stammenden Meßfehler ausgeglichen und im Sinne der gewichteten quadratischen Fehlerabweichungen die beste Anlagenbilanz erstellt werden. Verschiedene Methoden der Fehlerausgleichsrechnung sind im Abschnitt 2.3 aufgeführt und im Anhang II wird ein Bilanzprogramm für die Anlagenbilanzierung unter Verwendung von Meßwerten angegeben.

2.1 Rechenbeispiel

Das Blockschaltbild der von Ketchum [23] durchgerechneten Anlage ist in Abb. 2.1 dargestellt. Es hat $M = 6$ Knoten (zwei Absorptionen, zwei Destillationen, eine Teilung und einen Mischer) und $S = 12$ Ströme [kmol/h] mit je $K = 5$ Komponenten [kmol/kmol]. Eine eindeutige Zuordnung besteht zwischen dem Graph in Abb. 2.1 und der Knotenmatrix in Abb. 2.2 [29]. Die Knotenmatrix ist eine $M \times S$ Matrix, in der die Elemente +1, -1 und 0 stehen. Das Element auf dem Platz k, s wird

- +1, wenn der Strom s auf den Knoten k hingerichtet ist
- 1, wenn der Strom s von dem Knoten k weggerichtet ist
- 0, wenn der Strom s nicht am Knoten k beteiligt ist.

In dem Vektor $\underline{k'}$ in Abb. 2.2, der durch die Summation aller Spalten der Knotenmatrix gebildet wird, haben nur die externen Ströme (d.h. die Ströme, die den Bilanzraum verlassen oder zu ihm führen) die Elemente -1 bzw. +1, da sich für die internen Ströme (diese Ströme verbinden zwei Knoten innerhalb des Bilanzraums) die positiven und negativen Terme aufheben.

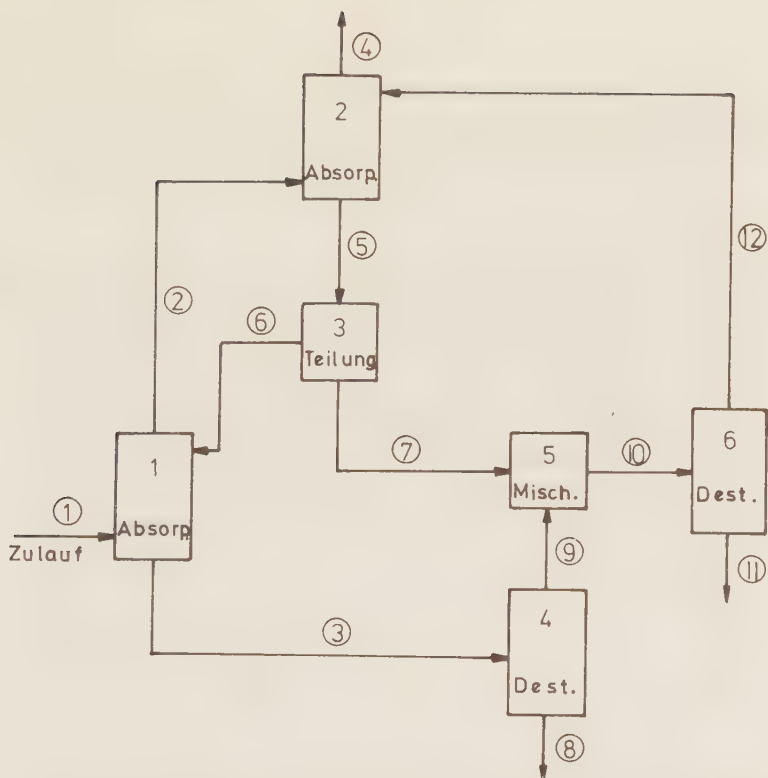


Abb. 2.1 Blockschaltbild der verfahrenstechnischen Anlage

$$\begin{array}{cccccccccccccc}
 s_1 & s_2 & s_3 & s_4 & s_5 & s_6 & s_7 & s_8 & s_9 & s_{10} & s_{11} & s_{12} \\
 k_1 & \left[\begin{array}{cccccccccccc}
 +1 & -1 & -1 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & +1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & -1
 \end{array} \right] = \underline{K} \\
 \sum & \left[\begin{array}{cccccccccccc}
 +1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0
 \end{array} \right] = \underline{K'}
 \end{array}$$

Abb. 2.2 Knotenmatrix der verfahrenstechnischen Anlage

Die Gesamtmaterial- [z.B. kmol/h oder kg/h] , Komponenten- [z.B. kmol/h oder kg/h] und Energiebilanzen [z.B. J/h] werden durch das Matrizenprodukt

$$\underline{Z} = \underline{K} \underline{U} \underline{V} \quad (2.1)$$

gebildet, wobei $\underline{K}$ die Knotenmatrix in Abb. 2.2 ist. Die Matrix $\underline{U}$ ist eine $S \times S$ Diagonalmatrix der Gesamtmaterialströme u_i und die $S \times (K + 2)$ -Matrix $\underline{V}$ hat in der ersten Spalte die Elemente 1 zur Bildung der Gesamtmaterialbilanzen, in der 2. bis $(K + 1)$ -ten Spalte die Konzentrationen der Komponenten in den Bilanzströmen [z.B. kg der Komponente j / kg Gesamtmaterial oder kmol/kmol] zur Komponentenbilanzierung und in der $(K + 2)$ -ten Spalte die Enthalpien [z.B. J/kg oder J/kmol] zur Energiebilanzierung.

$$\underline{V} = \begin{bmatrix} 1 & v_{11} & \dots & v_{1K} & v_{1K+1} \\ 1 & v_{21} & \dots & v_{2K} & v_{2K+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & v_{S1} & \dots & v_{SK} & v_{SK+1} \end{bmatrix} \quad (2.2a)$$

↓
Elemente zur Gesamtmaterialbilanzierung

↓
Enthalpien

$$\underline{Z} = \begin{bmatrix} z_{10} & z_{11} & \dots & z_{1K} & z_{1K+1} \\ z_{20} & z_{21} & \dots & z_{2K} & z_{2K+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ z_{M0} & z_{M1} & \dots & z_{MK} & z_{MK+1} \end{bmatrix} \quad (2.2b)$$

↓
Gesamtmaterialbilanzen

↓
Energiebilanzen

Die erste Spalte der $M \times (K+2)$ Matrix $\underline{Z}$ enthält die Gesamtmaterialbilanzen, in der 2. bis $(K+1)$ -ten Spalte stehen die Komponentenbilanzen und in der $(K+2)$ -ten Spalte die Energiebilanzen der Anlage.

Die Gesamtmaterialbilanzen z_{mo} sind lineare Gleichungen, während die Komponenten- z_{mk} und Energiebilanzen z_{mK+1} nichtlineare Gleichungen sind. Die Mengen, Konzentrationen und Enthalpien in den einzelnen Strömen lassen sich für stationär betriebene Anlagen dann in der Weise bestimmen, daß in den Matrizen $\underline{U}$ und $\underline{V}$ die Variablen u_i und v_{sk} so festgelegt werden, daß jedes Element in der Matrix $\underline{Z}$ den Wert null erhält.

In der Anlage nach Abb. 2.1 stehen für jede der $K = 5$ Komponenten in den $S = 12$ Strömen $M = 6$ Bilanzgleichungen zur Verfügung. Für eine Bilanzierung müssen daher noch weitere $(S - M) = 6$ Bedingungen gegeben sein. Diese sind:

a) bei der Projektierung und Simulierung im allgemeinen mathematische Modelle für die einzelnen Knoten und Betriebsparameter wie z.B. eine vorgegebene oder geforderte Zusammensetzung von gewissen Strömen. In der von Ketchum [23] bilanzierten Anlage in Abb. 2.1 sind z.B. noch mathematische Modelle für die beiden Absorptionen und Destillationen und die Teilung bekannt. Außerdem ist der Zulauf zur Anlage, Strom 1, in seiner Zusammensetzung vorgegeben.

Da somit die Anlage durch die Bilanzgleichungen um die Knoten $\underline{Z}$ und die Modelle für die Knoten vollständig bestimmt wird, führt die Bilanzierung bei der Projektierung und Simulierung aufgrund von mathematischen Modellen der Prozeßstufen (Knoten) auf die simultane und/oder sequentielle Lösung der im allgemeinen nichtlinearen Gleichungssysteme, wie sie im Abschnitt 2.2 beschrieben sind.

b) Zur Bilanzierung von stationär betriebenen Anlagen aufgrund von Meßwerten müssen mindestens ein Gesamtmaterialstrom und außerdem für jede Komponenten- bzw. Energiebilanz (S - M) Werte der Konzentrationen oder Enthalpien gemessen werden. Diese Messungen können nicht an beliebig wählbaren Strömen vorgenommen werden. Z.B. könnten durch die Messung von $(S - M) = 6$ Konzentrationen in den Strömen 1 bis 6 der Anlage in Abb. 2.1 die Konzentrationen in den Strömen 8 bis 11 durch Bilanzgleichungen nicht bestimmt werden. Im Unterprogramm BIME des Bilanzierprogramms BILA im Anhang II wird unter Verwendung der Knotenmatrix geprüft, ob alle Gesamtmaterial- Komponenten- und Energieströme durch die Meßwerte eindeutig bestimmt werden. Die Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung bei bestimmten Gleichungssystemen mit Fehlerausgleichsrechnung bei überbestimmten Systemen wird im Bilanzierprogramm BILA durch die Minimierung der Fehlerquadrate durchgeführt.

2.2 Bilanzierung unter Verwendung mathematischer Modelle

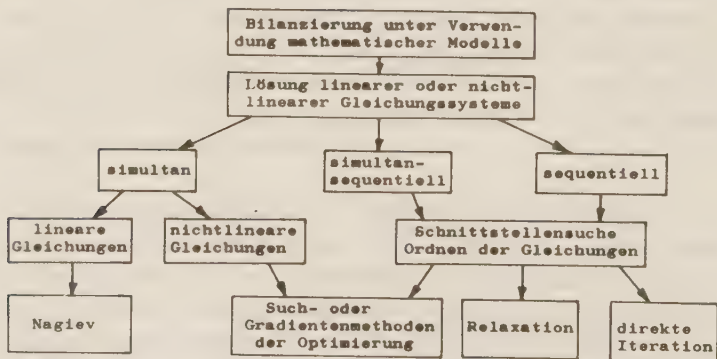


Abb. 2.3 Methoden der Anlagenbilanzierung unter Verwendung mathematischer Modelle

Die Bilanzierung von Anlagen unter Verwendung mathematischer Modelle führt auf die Lösung linearer oder nichtlinearer Gleichungssysteme, die simultan und/oder sequentiell erfolgen kann (siehe dazu Abb. 2.3).

2.2.1 Simultane Lösungen

Wenn alle Bilanzgleichungen und mathematischen Modelle linear sind, dann kann die simultane Lösung bei vorgegebenen Zuläufen z.B. durch die Cramersche Regel oder dem Gaußschen Algorithmus erfolgen. Die Gleichungen sind stets dann linear, wenn - wie bei der Nagiev-Methode zur Materialbilanzierung [30], [31] - die Zusammensetzung der Gesamtmaterialströme bekannt ist. Im allgemeinen wird jedoch die Zusammensetzung aller Ströme nicht bekannt und deshalb das Bilanzgleichungssystem und die mathematischen Modellgleichungen nichtlinear sein, so daß die Lösung zweckmäßig durch Such- oder Gradientenmethoden der Optimierung (z.B. von Powell [4], [5], Gauß-Newton [3], Levenberg [6], Marquard [7]) erfolgt.

Die Anwendbarkeit der simultanen Lösungen wird jedoch im allgemeinen begrenzt durch die große Anzahl von unbekannten Strömen und somit Variablen bei Anlagenbilanzierungen. Im Beispiel in Abb. 2.1 sind 11 unbekannte Ströme mit je 5 Komponenten vorhanden, was schon zu 55 Variablen führt. Da bei linearen Lösungsmethoden somit eine 55×55 Matrix und bei nichtlinearen Lösungsmethoden der Optimierung z.B. eine ebenso große Jacobische Matrix benötigt wird, würde bei größeren Bilanzierungen der Speicherbedarf des Rechners und auch die Rechenzeit stark ansteigen. Einen geringeren Speicherbedarf des Rechners beanspruchen sequentielle Lösungen, bei denen nur wenige Ströme als unabhängige Variable gewählt werden.

2.2.2 Sequentielle Lösungen

Die Topologie eines Anlagenfließbildes, in dem im allgemeinen nur eine geringe Anzahl von Knoten durch Ströme miteinander verbunden sind (in der Knotenmatrix sind die Elemente null in der Mehrzahl), wird besser genutzt, wenn die Lösung von Bilanzgleichungen sequentiell erfolgt. Dadurch wird die Anzahl der unabhängigen Variablen stark reduziert, so daß der Speicherbedarf des Rechners kleiner und die Rechenzeit kürzer wird.

Bei der sequentiellen Lösung von Bilanzgleichungen wird ein Fließbild mit Rückführungen durch Aufschneiden von Strömen in ein Fließbild ohne Rückführungen umgewandelt, das ohne Iterationen gelöst werden kann. Zusätzlich müssen die Gleichungen so geordnet werden, daß - ausgehend von Schätzwerten $\underline{w}$ der Gesamtmaterialströme, Konzentrationen oder Enthalpien der aufgeschnittenen Ströme - alle anderen Größen berechnet werden können. Die Werte der Zielfunktionen

$$f_S(\underline{w}) = \underline{y} - \underline{w} \quad (2.3)$$

sind dann ein Maß dafür, wie nahe die Schätzwerte $\underline{w}$ der einen Seite der aufgeschnittenen Ströme bei den abhängigen $\underline{y}$ -Werten der anderen Seite liegen.

Wenn der Betrag der Zielfunktionen f_S durch iterative Verbesserung der Schätzwerte $\underline{w}$ mit den Methoden der Direkten Iteration, Relaxation oder Optimierung die vorzuziehende Rechengenauigkeit $\underline{\epsilon}$ unterschreitet, ist die Bilanzierung beendet, und die Schnittstellen der Ströme $\underline{w}^*$ sind berechnet.

$$|f_S(\underline{w}^*)| < \underline{\epsilon} \quad (2.4)$$

Sequentielle und simultane Lösungsmethoden können auch kombiniert werden, wenn nur Rückführungen, in deren Kreis-

laufen viele Knoten und somit unbekannte Ströme vorhanden sind, aufgeschnitten werden und Gleichungssysteme innerhalb der Rückführungen mit wenigen Variablen simultan gelöst werden.

2.2.2.1 Schnittstellensuche

Die Schnittstellensuche braucht nicht durch eine "Linearisierung", wie in der Arbeit von Ketchum [23] oder durch andere "manuelle Suchmethoden" erfolgen, sondern kann in Computerprogrammen vorgenommen werden, welche die minimale Anzahl von Schnittstellen auffinden. Selbst für das einfache Beispiel in Abb. 2.1 konnte mit einem der Literatur [11], [12] entnommenen Programm das überraschende Ergebnis erzielt werden, daß nicht - wie Ketchum [23] annahm - zwei Schnittstellen und somit 10 Variable zur Lösung der Bilanz notwendig sind, sondern daß eine einzige Schnittstelle und somit 5 Variable genügen.

In Abb. 2.4 geben die ersten beiden Spalten des Computerausdrucks des Programms [11], [12] für das Bilanzbeispiel in Abb. 2.1 an, welche der in beliebiger Reihenfolge eingelesenen Gleichungen nach welchen Variablen aufgelöst werden sollen, um mit einer minimalen Zahl von Variablen das System bilanzieren zu können. In der 11×11 Matrix der unbekannten Ströme (die Zusammensetzung des Stroms 1 ist bekannt) geben in den Zeilen die Elemente 1 an, welche Variablen in den Gleichungen vorkommen. Die Variablen werden durch den transportierten Variablenvektor in der 2. Spalte, der über der 11×11 Matrix aufgetragen wird, gekennzeichnet. Die Elemente 1 auf der Hauptdiagonalen bezeichnen diejenigen Variablen, nach denen die Gleichungen explizit aufgelöst werden sollen. Oberhalb der Hauptdiagonalen sind die unabhängigen Variablen w durch das Element 1 gekennzeichnet. Z.B. wird in der 11×11 Matrix die

unabhängige Variable w_4 (d.h. der Strom 5 in Abb. 2.1 wird aufgeschnitten) in die Gleichungen 9 und 3, die nach den Variablen 5 bzw. 6 aufgelöst werden, direkt eingesetzt. In der Gleichung 2 wird dann die abhängige Variable y_4 berechnet. Durch Iterationsverfahren wird in Gleichung (2.3) die unabhängige Variable solange neu bestimmt, bis die Gleichung (2.4) erfüllt ist.

EQN.	VAR.	
9	5	1.....1.
7	1	11.....
3	6	1.1.....1.
1	2	11.1.....
10	8	...11.....
5	9	...1.1.....
11	10	11.....
6	11	111...
8	3	.1.....11..
2	4	.1.....111.
4	7	...11.....1

Abb. 2.4 Computerausdruck für die Schnittstellensuche

2.2.2.2 Iterationsverfahren

Die Iterationsverfahren der Direkten Iteration, Relaxation und Optimierung minimieren f_S in Gleichung (2.3). Im ersten Iterationsschritt werden beliebige Startparameter für die unabhängigen Variablen $\underline{w}$ eingegeben, und in den weiteren Iterationsschritten werden diese durch die Iterationsverfahren neu bestimmt.

2.2.2.2.1 Direkte Iteration

Bei diesem Verfahren wird im n-ten Iterationszyklus Gleichung (2.3) berechnet. Wenn das Abbruchkriterium in Gleichung (2.4) nicht erfüllt ist, wird im (n + 1)-ten Iterationszyklus

$$\underline{w}_{n+1} = \underline{v}_n \quad (2.5)$$

gesetzt.

Der Programmieraufwand für diese Methode ist gering (siehe Abb. 2.5) und es werden keine zusätzlichen Speicherplätze beansprucht - wie das bei der Relaxation oder Optimierung der Fall ist. Doch ist die Rechenzeit im allgemeinen hoch und die Konvergenz nicht sicher. Cavett [10],[33] gibt Bedingungen an, für welche diese Methode konvergiert.

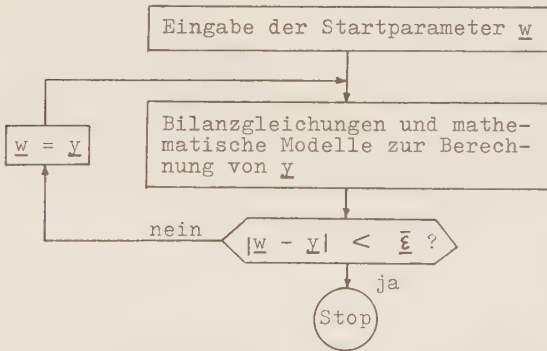


Abb. 2.5 Fließschema der Direkten Iterationsmethode

2.2.2.2.2 Relaxation

Diese Methode simuliert das Anfahrverhalten der Anlage und wurde entwickelt, um die Gefahr der Nichtkonvergenz bei einer direkten Iteration auszuschalten [33]. In diejenige Schnittstelle, die dem Vektor $\underline{w}$ der unabhängigen Variablen zugeordnet ist, wird zur Zeit $t = 0$ der Strom $\underline{y}$ eingespeist. Mit zunehmender Zeit ($t > 0$) wird $\underline{y}$ durch den "Zulauf" $\underline{w}$ modifiziert und der Betrag von $\underline{f}_S(\underline{w})$

$$\underline{f}_S(\underline{w}) = \frac{d\underline{w}}{dt} = \underline{y} - \underline{w} \quad (2.6)$$

somit kontinuierlich kleiner. Die numerische Integration von Gleichung (2.6) kann z.B. durch das Runge-Kutta-Merson Verfahren durchgeführt werden. Als Konvergenzkriterium

kann Gleichung (2.4) gelten. Da die Konvergenz durch die Simulierung des Anfahrverhaltens gesichert ist, aber die Rechenzeit zur Erzielung der Konvergenz im allgemeinen sehr hoch ist, wird die Relaxationsmethode meist bei Problemen verwendet, bei denen andere Iterationsverfahren versagen. In der Relaxationsmethode in Abb. 2.6 bezeichnet $\underline{w}^*$ den Lösungsvektor.

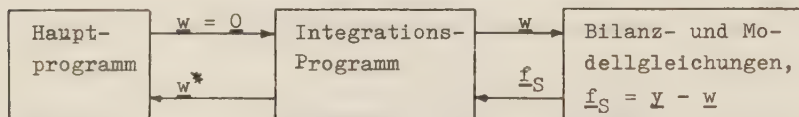


Abb. 2.6 Schema der Programmblöcke für die Relaxationsmethode

2.2.2.2.3 Optimierung

Durch die Optimierverfahren werden die quadratischen Abweichungen von $\underline{f}_S$ minimiert.

$$\underline{f}_S^T \underline{f}_S = (\underline{y} - \underline{w})^T (\underline{y} - \underline{w}) \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.7)$$

Als Optimierverfahren eignet sich besonders die Methode von Powell [4], die sich der Kontur der Zielfunktionen $\underline{f}_S^T \underline{f}_S$ sehr gut anpaßt und mit den Methoden des "Steilsten Abstiegs" und der "Newton Richtung"[3] arbeitet. Alternativ könnten die Methoden von Nelder Mead [9] und Rosenbrock [50] verwendet werden, bei denen sich leicht Grenzen - z.B. maximal zulässige Temperaturen in Reaktoren - berücksichtigen lassen. Der Vorteil dieser Optimierverfahren ist, daß die Zielfunktion ohne explizite Ableitungen nach den unabhängigen Variablen $\underline{w}$ programmiert werden kann (siehe Abb. 2.7).

Im allgemeinen kann bei den Optimierverfahren Konvergenz erzielt werden, da durch die Wahl der Startparameter $\underline{w}$

der Rechenablauf beeinflusst werden kann. Die Wahl der Startparameter ist bei den Optimierverfahren - z.B. von Powell [4] oder Newton-Raphson [3] - nicht ganz so unproblematisch wie bei der Direkten Iteration oder der Relaxation. Günstige Startparameter $\underline{w}$, die zu einer schnellen Konvergenz führen, sollten in der Größenordnung der Lösungsparameter $\underline{w}^*$ liegen, die im allgemeinen beim Entwurf der Anlage auch bekannt sind. Die Rechenzeit ist für die Optimierverfahren meist gering (vgl. z.B. Tabelle 2.I).

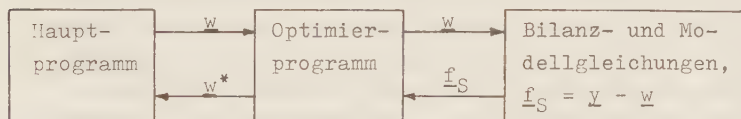


Abb. 2.7 Schema der Programmblöcke für die Optimierverfahren

2.2.2.3 Vergleich der Iterationsverfahren

Die Bilanzierung in Abb. 2.1 wurde von Ketchum [23] mit den Startparametern für alle 10 Variable $\underline{w} = \underline{0}$ und einer Kombination der Methode der Direkten Iteration mit der Newton-Raphson-Methode [3] nach insgesamt 13 Iterationen gelöst. Durch die Direkte Iteration wurde die Bilanz mit 10 Iterationsschritten hinreichend nahe an die Lösung herangebracht und die endgültige Konvergenz durch Newton-Raphson nach 3 weiteren Iterationen erreicht (siehe dazu Tabelle 2.I).

Doch arbeitet die Methode der Direkten Iteration langsam und führt auch nur unter gewissen Bedingungen zur Konvergenz [10]. Daher könnten anstelle der Direkten Iteration eventuell schneller arbeitende Optimiermethoden wie die Methode von Nelder-Mead [9] oder Rosenbrock [50] verwendet werden.

Die Newton-Raphson-Methode hat zwar in der Nähe des Minimums eine quadratische Konvergenz, so daß damit die schnelle Konvergenz mit nur 3 weiteren Iterationsschritten verständlich wird. Sie hat jedoch bei der Anwendung in der Anlagenbilanzierung den wesentlichen Nachteil, daß sowohl die Matrix der ersten Ableitung (Jacobische Matrix) als auch diejenige der zweiten Ableitung (Hessesche Matrix) explizit gegeben sein muß [3]. Bei jeder Änderung des Flußbildes müssen daher durch aufwendige Programmierarbeit beide Matrizen verändert werden. Um die Nachteile der Methode der Direkten Iteration und der Methode von Newton-Raphson zu umgehen, wurde in dieser Arbeit zur Lösung des Problems eine Optimiermethode von Powell [4] verwendet, die ohne explizite Ableitungen der Bilanzgleichungen arbeitet. Mit den Startparametern $\underline{w} = 100^*$ für die 5 Variablen und der Rechengenauigkeit von $\underline{\epsilon} = 10^{-5}$ wurde nach 23 Funktionsaufrufen Konvergenz des Bilanzierungsbeispiels erzielt. Die Methoden der Direkten Iteration und Relaxation benötigen zur Minimierung des Problems mit ebenfalls 5 Variablen 91 bzw. 884 Funktionsaufrufe.

Tabelle 2.I

Iterations- methode	Startpara- meter $\underline{w}$	Rechengenau- igkeit $\underline{\epsilon}$	Anzahl der Funktionsaufrufe
Direkte Iteration + Newton-Raphson	<u>0</u>	-	10 + 3
Powell [4]	<u>100</u>	<u>10^{-5}</u>	23
Direkte Iteration	<u>100</u>	<u>10^{-5}</u>	91
Relaxation	<u>0</u>	<u>10^{-5}</u>	884

) Die Minimierung mit der Optimiermethode von Powell [4] mit den Startparametern $\underline{w} = 0$ führte schon im ersten Iterationszyklus auf eine singuläre Matrix und scheiterte. Die Startparameter $\underline{w} = 100$ wurden ohne nähere Kenntnis der Lösungsparameter $\underline{w}^$ eingegeben und bewirkten eine erfolgreiche Minimierung.

Der Vergleich der Anzahl der Funktionsaufrufe in Tabelle 2.I zeigt, daß die Optimierverfahren mit und ohne Methode der Direkten Iteration die wenigsten Funktionsaufrufe benötigen. Zur Erzielung einer schnellen Konvergenz sollten die Optimierverfahren von Powell [4], Nelder-Mead [9] und Rosenbrock [50] verwendet werden, da diese Verfahren ohne explizite Ableitungen der Zielfunktion nach den Variablen arbeiten. Wenn diese Verfahren trotz der Wahl von verschiedenen Startparametern nicht konvergieren sollten, kann z.B. mit der Direkten Iteration begonnen werden, um so die Startparameter näher an die Lösung heranzubringen.

2.2.2.4 Bilanzprogramme

Es gibt in der Literatur bereits eine Reihe sehr ausgefeilter Programme zur Projektierung und Simulierung von Anlagen, die häufig als Prozeßkompiler bezeichnet werden. In Tabelle 2.II sind einige der bekanntesten Bilanzprogramme mit den jeweils verwendeten Methoden der Iteration und Schnittstellensuche aufgeführt [33], [48], [49], [52], [53]. Sie arbeiten nach der sequentiellen Methode zur Lösung der nichtlinearen Gleichungssysteme mit Ausnahme des Programms CHEVRON, das eine simultan-sequentielle Lösungsmethode besitzt. Zur Erzielung einer schnellen Konvergenz könnten auch hier anstelle der Direkten Iteration Optimiermethoden eingeführt werden. Einen breiten Raum nehmen in den Bilanzprogrammen die Unterprogramme ein, in denen Stoffwerte berechnet werden und mathematische Modelle von Prozeßstufen gespeichert sind. Zur Erleichterung der Benutzung solcher Programme hat man teilweise besondere Programmsprachen entwickelt, die der Denkweise der Chemieingenieure sehr entgegenkommen, doch ist noch offen, ob dieser Weg auf lange Sicht richtig ist oder ob eventuell allgemein gebräuchliche Programmsprachen wie FORTRAN besser geeignet wären. Einzelheiten über die Bilanzprogramme würden den Umfang der Arbeit sprengen

und sind in der Regel nicht zugänglich, weil sie als "know how" der einzelnen Firmen betrachtet werden.

Tabelle 2.II

	Iterations- methode	Schnittstellen
CHIPS [17]	direkte Iteration, Wegstein [33]	Rückführungen
FLEXIBLE FLOWSHEET [18]	direkte Iteration	Rückführungen
PACER [19]	direkte Iteration	Rückführungen
MAEBE [20]	direkte Iteration	Rubin [15]
CHEVRON [21]	Newton- Raphson [3]	Norman and Ravicz [16]

2.3 Bilanzierung unter Verwendung von Meßwerten

Bei dieser Aufgabenstellung ist für Apparate oder Anlagen unter Verwendung von Meßwerten für die Stoff- und Energieströme mit Hilfe der Bilanzgleichungen um die Prozeßstufen ein möglichst genaues Material- und Energiefließbild aufzustellen. Da die zur Bilanzierung aufgenommenen Meßwerte mit Meßfehlern behaftet sind, können im allgemeinen die Bilanzgleichungen für die Meßwerte nicht erfüllt werden, sondern nur für die nicht bekannten, wahren Werte. Werden dennoch Meßwerte in Bilanzgleichungen eingeführt, so können sich für die daraus berechneten, nicht gemessenen Ströme große Fehler ergeben.

Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, eine höhere Genauigkeit für eine Anlagenbilanz zu erzielen:

- a) Durch Verbesserung der Meßgenauigkeit.
- b) Durch Wiederholung von Messungen, so daß mit Mittelwerten gerechnet werden kann.
- c) Durch die Methoden der Fehlerausgleichsrechnung, mit der die zufälligen Fehler korrigiert werden können. Dazu müssen aber mehr Meßwerte im Bilanzraum aufgenommen werden, als zur Bestimmung der Bilanzgleichungen erforderlich sind. Je mehr Meßwerte für die Fehlerausgleichsrechnung zur Verfügung stehen, d.h. je größer die Anzahl der Freiheitsgrade ist, desto genauer wird im allgemeinen dann auch die Bilanzierung. Durch die Anwendung statistischer Tests können auch Ausreißer (Abschnitt 2.3.2.5) unter den Meßwerten eliminiert werden.

In diesem und in den folgenden Abschnitten werden Methoden der Fehlerausgleichsrechnung beschrieben. Damit kontrolliert werden kann, wie gut einzelne Bilanzierungsmethoden arbeiten, wurde entsprechend Abb. 2.8 eine Anlage, be-

stehend aus 3 Knoten und 7 Strömen mit je 3 Komponenten, vorgegeben*) . In Analogie zu praktischen Problemen, bei denen die Messungen wegen der begrenzten Genauigkeit der Meßinstrumente fehlerbehaftet sind, werden in Tabelle 2.III durch Zufallszahlen aus [24] mit Fehlern behaftete "Meßwerte" für die wahren Werte der Ströme und Komponenten erzeugt, die eine relative Genauigkeit von 1% haben.

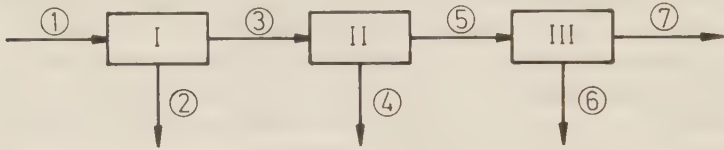


Abb. 2.8 Blockschaltbild der simulierten Anlage

Tabelle 2.III

Strom	Komp.	wahrer Wert	Zufallszahlen		Meßwerte
			in [24]	$\sigma = 0,01$	
1	-	100	-	-	-
1	1	0,1	+03	+0,0011	0,1001
1	2	0,15	+47	+0,0151	0,1523
2	-	5	+16	+0,0052	5,026
2	1	0,4	+49	+0,0151	0,4060
2	2	0,45	-20	-0,0065	0,4470
3	-	95	-	-	-
3	1	0,08421	+31	+0,01	0,0851
3	2	0,13421	-31	-0,01	0,1329
4	-	4	-41	-0,0132	3,947
4	1	0,4	-19	-0,0061	0,3976
4	2	0,45	+17	+0,0055	0,4525
5	-	91	-	-	-
5	1	0,07033	+11	+0,0035	0,0706
5	2	0,12033	-46	-0,0148	0,1185
6	-	3	-45	-0,0145	2,957
6	1	0,4	+23	+0,0074	0,4030
6	2	0,45	+04	+0,0013	0,4503
7	-	88	-	-	-
7	1	0,05909	-08	-0,0026	0,0589
7	2	0,10909	-33	-0,0106	0,1079

* Diese Anlage entspricht z.B. einer Flotations-Kaskade ohne Rückführungen.

Entsprechend der Tatsache, daß in technischen Anlagen selten alle Ströme gemessen werden können, wird in Tabelle 2.III weiter davon ausgegangen, daß nur 3 Messungen des Gesamtmaterialstroms und 14 Messungen der Komponenten vorgenommen worden sind. Dazu können um die 3 Knoten 3 Gesamtmaterialbilanzen und 6 Komponentenbilanzen gebildet werden; d.h. man hat mit

17 Messungen
und 9 Bilanzen

zusammen 26 Aussagen zur Bestimmung der 21 Ströme.

Somit ist die Bilanz 5fach überbestimmt.

Rechenergebnisse für die verschiedenen Methoden der Bilanzierung sind in Abb. 2.10 und den Tabellen 2.VIII und 2.IX zusammengestellt.

2.3.1 Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung

Bei einer Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung müssen im vorliegenden Beispiel vier der insgesamt neun Bilanzgleichungen zur Berechnung der vier unbekannten Ströme ausgewählt werden. Dazu werden zweckmäßigerweise besonders die drei Gesamtmaterialbilanzen herangezogen, da sich in diesen die Fehler addieren und nicht multiplizieren wie in den nichtlinearen Komponentenbilanzen. Zusätzlich muß jedoch auch noch eine der 6 Komponentenbilanzen zur Lösung der Bilanz ausgewählt werden, wobei je nach Wahl die Ergebnisse differieren werden.

Die 6 Ergebnisse für die 4 nicht gemessenen Gesamtmaterialströme 1, 3, 5 und 7 sind in Tabelle 2.IV wiedergegeben. In der Spalte "4. Gleichung" sagen z.B. in der ersten Zeile die Ziffern I, 1 aus, daß zusätzlich zu den 3 Gesamtmaterialbilanzen die 1. Komponentenbilanz um den Knoten I verwendet wurde.

Tabelle 2.IV

4. Gleichung	Strom 1	Strom 3	Strom 5	Strom 7
I , 1	107,526	102,499	98,553	95,596
II , 1	94,036	89,010	85,063	82,106
III, 1	95,942	90,916	86,769	84,012
I , 2	81,373	76,347	72,400	69,443
II , 2	96,573	91,547	87,600	84,643
III, 2	104,571	99,545	95,599	92,641

Die Ergebnisse ohne Fehlerausgleichsrechnung liegen für den Strom 1 im Bereich von 81,4 bis 107,5. Die prozentuale Abweichung der sechs Ergebnisse dieser Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung vom (nicht bekannten) wahren Wert des Gesamtmaterialstroms 1 sind zum Vergleich mit anderen Rechenergebnissen im oberen Segment der "Zielscheibe" in Abb. 2.10 dargestellt. Daraus geht hervor, daß mit dieser in der Praxis üblichen Methode bei relativen Meßfehlern von nur 1% sehr große Fehler (bis zu 18%) bei der Berechnung nicht gemessener Ströme auftreten können.

2.3.2 Bilanzierung mit Fehlerausgleichsrechnung

2.3.2.1 Mittelwert aus Ergebnissen der Bilanzgleichungen

Eine einfache Methode der Bilanzierung mit Fehlerausgleichsrechnung kann durch die Bildung des Mittelwertes der 6 Ergebnisse der Bilanzierung ohne Fehlerausgleichsrechnung im Abschnitt 2.3.1 erfolgen. Dieser Mittelwert beträgt 96,670 und liegt in Abb. 2.10 recht nahe beim wahren Wert (3,33% Fehler). Doch stellt diese Methode einen Spezialfall dar und wird in den meisten Fällen wie in den Beispielen technischer Bilanzierungen im Anhang II nicht durchzuführen sein.

Eine allgemein anwendbare Fehlerausgleichsrechnung kann durch Bildung des Mittelwertes aller Kombinationen

$$\frac{M!}{\nu! (M-\nu)!} = \frac{9!}{5! 4!} = 126 \quad (2.8)$$

der $M = 9$ Bilanzgleichungen zur Berechnung der 4 unbekannten Ströme mit insgesamt 126 Lösungen erfolgen (Die Anzahl der Freiheitsgrade ist $\nu = 5$). Dieser Mittelwert beträgt 95,521 und liegt im Beispiel weiter vom wahren Wert entfernt (4,48% Fehler) als durch die zuerst durchgeführte willkürliche Auswahl der Bilanzgleichungen erzielt wurde. Im allgemeinen würde aber bei einer Gewichtung der Bilanzgleichungen entsprechend ihrer Genauigkeit der Mittelwert aller Bilanzgleichungen zu mindestens ebenso guten Ergebnissen führen.

Nachteile der Fehlerausgleichsrechnung durch die Bildung des Mittelwertes aus Ergebnissen der Bilanzgleichungen sind, daß zwar für die unbekannten Ströme fehlerausgeglichene Werte berechnet werden aber nicht für die gemessenen. Weiter ist die Gewichtung unvollkommen, da zwar die Fehler in den Bilanzgleichungen aber nicht die einzelnen Fehler in den Meßwerten gewichtet werden können. Außerdem steigt der Rechenaufwand bei umfangreichen Bilanzierungen stark an.

2.3.2.2 Minimierung der verbleibenden Fehler in den Bilanzgleichungen

Bei überbestimmten Gleichungssystemen werden Rechenwerte für die nicht gemessenen Ströme an die in die Bilanzgleichungen eingesetzten Meßwerte so angepaßt, daß die Summe F_0 der quadratischen Abweichungen $\underline{\delta}$ in den Bilanzgleichungen $\underline{z}$ ein Minimum wird:

$$F_0 = \underline{\delta}^T \underline{\delta} \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.9)$$

Z.B. würden in den drei Bilanzgleichungen um den ersten Knoten:

$$z_1 = x_1 - 5,026 - x_2 = \delta_1$$

$$z_2 = 0,1001x_1 - 0,4060 \cdot 5,026 - 0,0851 \cdot x_2 = \delta_2$$

$$z_3 = 0,1523x_1 - 0,4470 \cdot 5,026 - 0,1329 \cdot x_2 = \delta_3$$

die Unbekannten x_1 und x_2 durch die Bildung der 1. Ableitung von F_0 :

$$F_0 = \sum_{i=1}^3 \delta_i^2$$

nach den Variablen x_1 und x_2 :

$$\frac{\partial F_0}{\partial x_1} = 0$$

und

$$\frac{\partial F_0}{\partial x_2} = 0$$

berechnet werden.

Somit werden in Gleichung (2.9) die Fehler nicht in den Meßwerten sondern in den Bilanzgleichungen ausgeglichen. Wenn für alle Ströme Meßwerte vorhanden wären, dann könnte keine Fehlerausgleichsrechnung mehr stattfinden, obwohl wegen der maximalen Anzahl der Freiheitsgrade die besten Ergebnisse zu erwarten wären.

Dem Vorteil weniger zu berechnender Variablen bei dieser Methode steht der wesentliche Nachteil einer im allgemeinen schlechten Anpassung gegenüber, wie auch die Abb. 2.10 zeigt (vgl. Abschnitt 2.3.2.3).

2.3.2.3 Minimierung der Fehlerquadrate

Bei den bisher genannten Bilanziermethoden mit Fehlerausgleichsrechnung, die auch in der Praxis üblich sind, wird eine Fehlerausgleichsrechnung in den Ergebnissen der Bilanzgleichungen durch die Bildung des Mittelwertes oder Minimierung der verbleibenden Fehler vorgenommen. Diese Methoden gehen insofern an der Problematik vorbei, als keine Fehler in den Meßwerten ausgeglichen werden, welche ja die Ursache für die ungenauen Bilanzen sind. Die Problematik der Fehlerausgleichsrechnung wird durch die Minimierung der Fehlerquadrate erfaßt, wobei in Analogie zur Regressionsrechnung das mathematische Modell (Bilanzgleichungen) durch die Meßwerte optimal (im Sinne der minimalen Fehlerquadrate) bestimmt wird [27].

Der Fehler $\underline{\epsilon}$ ist die Differenz zwischen den fehlerausgeglichenen Schätzwerten $\underline{x}$ für die wahren Werte der Ströme und den Meßwerten $\underline{h}$.

$$\underline{\epsilon} = \underline{x} - \underline{h} \quad (2.10)$$

Die Minimierung der Summe der mit $\underline{B}$ gewichteten quadratischen Fehler $\underline{\epsilon}$ erfolgt in der Zielfunktion $F(\underline{x})$:

$$F(\underline{x}) = \underline{\epsilon}^T \underline{B}^T \underline{B} \underline{\epsilon} \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.11)$$

Für die Schätzwerte $\underline{x}$ sind die linearen oder nichtlinearen Bilanzgleichungen $\underline{z}(\underline{x})$ erfüllt:

$$\underline{z}(\underline{x}) = \underline{0} \quad (2.12)$$

Die Vektoren $\underline{x}$, $\underline{h}$ und $\underline{\epsilon}$ sind S-dimensionale Spaltenvektoren, wenn S die Anzahl der Ströme im Bilanzraum ist. Die Matrix $\underline{B}$ ist eine S x S Diagonalmatrix der Gewichte $\underline{b}$ für die Fehler $\underline{\epsilon}$. Die Gewichte $\underline{b}$ sind für ungemessene Ströme null und für gemessene Ströme entsprechen sie dem Reziprokwert der geschätzten oder gemessenen Varianz $\underline{\sigma}$ der

Fehlerverteilung

$$\underline{b} = \begin{matrix} 0 & , \text{ wenn kein Meßwert vorhanden ist} \\ \underline{\sigma}^{-1} & , \text{ wenn ein Meßwert vorhanden ist} \end{matrix} \quad (2.13)$$

Im Beispiel Tabelle 2.III ist $\underline{b}$ für alle Meßwerte vorgegeben zu:

$$\underline{b} = (0,01 \cdot \underline{h})^{-1} \quad (2.14)$$

Die Schätzwerte $\underline{x}^*$, die die Gleichungen (2.11) und (2.12) erfüllen, sind Schätzwerte der wahren Werte im Sinne der minimalen Fehlerquadrate unabhängig von der zugrunde liegenden Fehlerverteilung. Nach dem Zentralen Grenzwertsatz der Statistik [40] kann jedoch angenommen werden, daß die Fehler der zur Anlagenbilanzierung aufgenommenen Meßwerte normalverteilt sind. Die Schätzwerte $\underline{x}^*$ sind dann "Maximum-Likelihood"-Parameter und bestimmen daher die Anlagenbilanz mit einem minimalen Fehler. Auch können in diesem Fall statistische Tests - z.B. F-Tests zur Elimination von Ausreißern - durchgeführt werden, die auf der Normalverteilung der Fehler beruhen [38 - 40]. Für die Berücksichtigungen $\underline{z}(\underline{x})$ in $F(\underline{x})$ gibt es verschiedene Methoden, die im folgenden diskutiert werden.

2.3.2.3.1 Linearisierung der Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen sind für die Bilanzierung von Gesamtmaterialströmen linear und für Komponenten- und Energieströme in der Regel nichtlinear. Wenn die nichtlinearen Terme in $\underline{z}$ linearisiert werden, dann ist in $F(\underline{x})$ die Berücksichtigung der linearisierten Bilanzgleichungen $\underline{z}_1(\underline{\varepsilon})$ durch Lagrangesche Multiplikatoren $\underline{\lambda}$ sinnvoll, d.h.

$$F_1(\underline{\varepsilon}, \underline{\lambda}) = \underline{\varepsilon}^T \underline{B}^T \underline{B} \underline{\varepsilon} + \underline{\lambda}^T \underline{z}_1 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.15)$$

Die Differenzierung der Zielfunktion F_1 nach den Variablen $\underline{\epsilon}$ und $\underline{\lambda}$ ergibt dann ein lineares Gleichungssystem, das z.B. durch den Gaußschen Algorithmus nach den Schätzwerten $\underline{x}^*$ aufgelöst werden kann.

Diese Methode der Bilanzierung wurde von Václavec [25,26] beschrieben und ist für die Bilanzierung von linearen Gesamtmaterialströmen ohne weiteres anwendbar. Für die Bilanzierung von nichtlinearen Komponenten- oder Energieströmen kann um die in der Regel nahe bei den "besten" Schätzwerten liegenden Meßwerte linearisiert werden. Wenn jedoch für einige Ströme keine Meßwerte vorhanden sind, besteht die Schwierigkeit, schon vor der Minimierung in Gleichung (2.15) Werte zu finden, die hinreichend nahe bei den "besten" Schätzwerten liegen. Diese Werte müßten z.B. mit einer auf den Freiheitsgrad $\nu = 0$ reduzierten Anzahl von Meßwerten durch Lösung des zugehörigen - in vielen praktischen Fällen linearen - Gleichungssystems ohne Fehlerausgleichsrechnung berechnet werden.

Da jedoch die so berechneten Werte, um die linearisiert wird, eventuell weit vom "besten" Schätzwert entfernt sein können (maximal 15% im Beispiel Tabelle 2.III), führt die darauffolgende Fehlerausgleichsrechnung im allgemeinen auf ungenauere Ergebnisse als sie nach den in den nächsten Abschnitten 2.3.2.3.2 bis 2.3.2.3.4 beschriebenen Methoden erhalten werden. Außerdem können Ausreißer unter den Meßwerten, die bei der Lösung des linearen Gleichungssystems verwendet werden, die Bilanz von vornherein stark verfälschen. Eine auf die Minimierung folgende Eliminierung von Ausreißern auf der Grundlage von statistischen Tests ist dann sehr problematisch.

Die entstehenden Nachteile, daß die berechneten Werte, um die linearisiert wird, weit vom "besten" Schätzwert entfernt sein können, lassen sich durch Bildung von Mittel-

werten der Lösungen des linearen Gleichungssystems mit dafür neu gewählten Meßwerten zum Teil ausschalten. Doch scheint der Vorteil der geschlossenen Lösungen der linearen Gleichungssysteme den Nachteil des hohen Rechenaufwandes dieser Methode nicht aufzuwiegen, denn es müssen folgende Prozeduren durchgeführt werden:

- a) Auswahl der Meßwerte zur Lösung des linearen Gleichungssystems. Diese Auswahl kann nicht durch beliebiges "Wegstreichen" überzähliger Meßwerte erfolgen, sondern es muß darauf geachtet werden, daß jeder Strom im Bilanzraum durch die Meßwerte eindeutig bestimmt wird.
- b) Einmalige oder wiederholte Lösung des linearen Gleichungssystems zur Berechnung der Werte, um die linearisiert wird
- c) Linearisierung der Bilanzgleichungen $\underline{z}$
- d) Bildung der ersten Ableitungen der Zielfunktion $F_1(\underline{x}, \underline{\lambda})$
- e) Lösung des linearisierten Gleichungssystems zur Berechnung der fehlerausgeglichenen Schätzwerte

2.3.2.3.2 Lagrangesche Multiplikatoren

Ebenso wie lineare können auch nichtlineare Bilanzgleichungen $\underline{z}$ in der Zielfunktion F berücksichtigt werden.

$$F_2(\underline{x}, \underline{\lambda}) = \underline{\epsilon}^T \underline{B}^T \underline{B} \underline{\epsilon} + \underline{\lambda}^T \underline{z} \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.16)$$

Zur Minimierung von F_2 muß die erste Ableitung von F_2 nach den Variablen $\underline{x}$ und $\underline{\lambda}$ analytisch gegeben sein, da die Lagrangeschen Multiplikatoren das Minimumproblem $F(\underline{x})$ in ein Sattelpunktproblem $F_2(\underline{x}, \underline{\lambda})$ umwandeln [3]. Die Minimierung dieses im allgemeinen Fall nichtlinearen Gleichungssystems kann durch Optimierprogramme vorgenommen werden [3].

Nachteile dieser Methode sind, daß die analytische Berechnung des Gleichungssystems der ersten Ableitungen von $F_2(\underline{x}, \underline{\lambda})$ bei umfangreichen Bilanzierungen sehr aufwendig ist, wenn nicht die Differentiation der im allgemeinen systematisch aufgebauten Zielfunktion F_2 durch ein Unterprogramm im Rechner vorgenommen werden kann. Außerdem erhöht sich die Anzahl der Variablen S in $F(\underline{x})$ und $\underline{z}(\underline{x})$ auf $S+M$ Variable in $F_2(\underline{x}, \underline{\lambda})$. Eine Minimierung mit einer größeren Anzahl von Variablen erhöht den Speicherbedarf des Rechners und generell auch die Rechenzeit.

2.3.2.3.3 Gewichtung von Bilanzgleichungen

Die genannten Nachteile der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren im Abschnitt 2.3.2.3.2 können vermieden werden, wenn man in den Bilanzgleichungen $\underline{z}$ kleine Fehler $\underline{\delta}$ zuläßt, also

$$\underline{z}(\underline{x}) + \underline{\delta} = \underline{0} \quad (2.17)$$

schreibt. Die Fehler $\underline{\delta}$ werden mit den quadratischen Abweichungen $F(\underline{x})$ in der Zielfunktion $F_3(\underline{x})$ minimiert

$$F_3(\underline{x}) = \underline{\epsilon}^T \underline{B}^T \underline{B} \underline{\epsilon} + \underline{\delta}^T \underline{D}^T \underline{D} \underline{\delta} \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.18)$$

wobei die Matrix $\underline{D}$ eine $M \times M$ Diagonalmatrix der Gewichte d_m in den Bilanzgleichungen z_m ist ($m \in M$), wenn M die Anzahl der Bilanzgleichungen ist. Damit die Beträge der Fehler $\underline{\delta}$ hinreichend klein werden, so daß F_3 in F übergeht, muß bei der Minimierung von F_3 der Betrag der Gewichte $\underline{d}$ groß gegenüber $\underline{b}$ sein. Für die Fehler $\underline{\delta}$ brauchen keine Quadratsummen, sondern es könnten z.B. auch Beträge von $|\underline{\delta}|$ minimiert werden, denn in F_3 soll ein vernachlässigbarer Fehler $\underline{\delta}$ erzielt werden. Die quadratische Form der Fehler $\underline{\delta}$ ist dennoch zweckmäßig, da sich diese

speziellen Optimierprogrammen zur Minimierung von Quadratsummen [3] anpaßt.

Eine einheitliche Gewichtung $\underline{d}$ für alle Bilanzgleichungen im Beispiel in Abb. 2.8 gibt in Tabelle 2.V und Abb. 2.9 den Einfluß auf die Rechengenauigkeit und Rechenzeit wieder, die durch das Rechenergebnis für den Gesamtmaterialstrom x_1 bzw. die Anzahl der Funktionsaufrufe F_n charakterisiert werden. Bei gleichen Startparametern wie in Tabelle 2.VIII und dem Konvergenzkriterium $\bar{\epsilon}$ werden die besten Schätzwerte schon bei einer Gewichtung $\underline{d} = 100$ erreicht. Die Anzahl der Funktionsaufrufe ist bei dieser Gewichtung noch gering und steigt bei höheren Gewichten $\underline{d}$ stark an. Dies verdeutlicht in praktischen Fällen die Schwierigkeit einer geeigneten Wahl von $\underline{d}$, damit die Rechengenauigkeit hoch wird, aber die Rechenzeit kurz bleibt.

Tabelle 2.V

$\underline{d}$	$\bar{\epsilon}$	x_1	F_n
10^0	10^{-5}	94,298	51
10^1	10^{-5}	96,134	89
10^2	10^{-5}	96,762	99
10^3	10^{-5}	96,778	343
10^4	10^{-5}	96,779	500
10^5	10^{-5}	96,778	>5000
∞	10^{-5}	96,778	∞

Eine schnelle und sichere Konvergenz wird durch eine sukzessive Erhöhung der Gewichte $\underline{d}$ und der Genauigkeit $\bar{\epsilon}$ erzielt. Für den ersten Zyklus der Minimierung wird z.B.

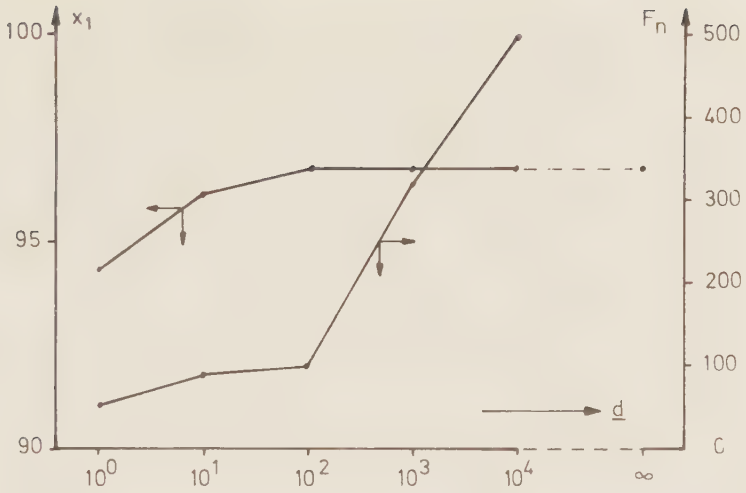


Abb. 2.9 Rechengenauigkeit und Rechenzeit als Funktion von der Gewichtung

Tabelle 2.VI

Zyklus	$\underline{d}$	$\underline{\bar{\epsilon}}$	x_1	F_n	ΣF_n
1	$\underline{10^0}$	$\underline{10^{-3}}$	94,301	30	30
2	$\underline{10^1}$	$\underline{10^{-4}}$	96,135	40	70
3	$\underline{10^2}$	$\underline{10^{-5}}$	96,765	86	156
4	$\underline{10^3}$	$\underline{10^{-5}}$	96,777	56	262
5	$\underline{10^4}$	$\underline{10^{-5}}$	96,778	30	292
6	$\underline{10^5}$	$\underline{10^{-5}}$	96,778	27	319

in Tabelle 2.VI für Beispiel in Abb. 2.8 ein kleines Gewicht $\underline{d} = 1$ gewählt und eine geringe Genauigkeit von $\underline{\epsilon} = 10^{-3}$. Diese Wahl bewirkt, daß die Minimierung im 1. Zyklus rasch voranschreitet. Bei weiteren Zyklen werden die Gewichte $\underline{d}$ und die Genauigkeit $\underline{\epsilon}$ erhöht, bis eine gewünschte Genauigkeit $\underline{\epsilon}^*$ erzielt wird und eine vernachlässigbare Veränderung der Schätzwerte von einem Zyklus zum anderen stattfindet. Nach Tabelle 2.VI kann die Minimierung nach dem 4. Zyklus und insgesamt 262 Funktionsaufrufen abgebrochen werden. Im allgemeinen wird die Methode der sukzessiven Erhöhung der Gewichte $\underline{d}$ bedeutend schneller konvergieren als die Methode des Einsetzens eines hohen Gewichts schon zu Beginn der Minimierung, wie der Vergleich der Anzahl der Funktionsaufrufe für die Gewichte $\underline{d} = 10^5$ bei der Genauigkeit $\underline{\epsilon} = 10^{-5}$ in den Tabellen 2.V und 2.VI zeigt.

2.3.2.3.4 Einsetzverfahren

Das Einsetzverfahren arbeitet nach der in der Regressionsrechnung [27] üblichen Methode zur Minimierung der quadratischen Abweichungen durch Einsetzen der Bilanzgleichungen $\underline{z}(\underline{x})$ in die Zielfunktion $F(\underline{x})$. Die zu minimierende Zielfunktion

$$F_4(\underline{x}) = \underline{\epsilon}^T \underline{B}^T \underline{B} \underline{\epsilon} \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (2.19)$$

hat dazu nur noch (S-M) Variable gegenüber der Zielfunktion $F(\underline{x})$ in Gleichung (2.11) mit S Variablen. Hierbei wird kein systematischer Fehler in den Bilanzgleichungen zugelassen wie in Abschnitt 2.3.2.3.3 ($\underline{d} \rightarrow \infty$) in Tabelle 2.V).

2.3.2.4 Vergleich der Methoden

In der ersten Gruppe der vorgestellten Methoden zur Fehlerausgleichsrechnung findet kein Fehlerausgleich für die gemessenen sondern nur für die ungemessenen Werte statt. Diese Methoden sind:

Mittelwert aus Ergebnissen der
Bilanzgleichungen (Abschnitt 2.3.2.1)
Minimierung der verbleibenden Fehler (Abschnitt 2.3.2.2)

Diese Methoden kommen in ihrer Genauigkeit nicht an diejenigen der zweiten Gruppe zur Minimierung der Fehlerquadrate heran:

Linearisierung (Abschnitt 2.3.2.3.1)
Lagrange Multiplikatoren (Abschnitt 2.3.2.3.2)
Gewichtung der Bilanzgleichungen (Abschnitt 2.3.2.3.3)
Einsetzverfahren (Abschnitt 2.3.2.3.4)

Die Methode der Linearisierung der Bilanzgleichungen und Berechnung der Werte, um die linearisiert wird, hat einen erheblichen Rechenaufwand und kommt auch nicht in ihrer Genauigkeit an die anderen Verfahren heran. Eine Elimination der Ausreißer ist sehr problematisch.

Die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren hat den Nachteil, daß sie als einzige explizit die erste Ableitung der Zielfunktion nach den Variablen benötigt.

Die Methode der Gewichtung der Bilanzgleichungen kommt mit weniger Variablen als die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren aus. Doch kann der systematische Fehler δ in den Bilanzgleichungen dazu führen, daß für Probleme, die gegenüber dem Fehler δ sensitiv sind (z.B. wenn Ströme mit kleinen Durchsätzen gemessen und Ströme mit bedeutend größeren Durchsätzen berechnet werden), eine

zufriedenstellende Lösung erst bei einer sehr hohen Gewichtung d erreicht und somit viel Rechenzeit verbraucht wird.

Diese Methode des Einsetzverfahrens hat den Vorteil, daß sie die Anzahl der unabhängigen Variablen noch weiter reduziert und die Bilanzgleichungen exakt erfüllt. Doch hat sie den Nachteil, daß die in den Bilanzgleichungen errechneten abhängigen Variablen die Fehler der unabhängigen Variablen beinhalten. Die quadratische Abweichung der abhängigen Variablen von den Meßwerten kann dadurch so groß werden, daß die Minimierung langsam oder überhaupt nicht vorankommt. Große Abweichungen der unabhängigen Variablen von den Meßwerten treten besonders dann auf, wenn die abhängigen Variablen an ungünstigen Stellen berechnet werden und die Fehler in den Bilanzgleichungen fortgepflanzt werden.

Die Anwendbarkeit von Bilanzprogrammen, welche die vorher genannten Methoden verwenden, wird durch den Speicherbedarf des Rechners und durch die Rechenzeit begrenzt. Der Speicherbedarf des Rechners wird zum großen Teil vom Optimierprogramm beansprucht. Die Optimierprogramme zur Minimierung quadratischer Zielfunktionen (z.B. Marquardt [7], Levenberg [6], Powell [5]) benötigen die Jacobische Matrix oder Approximationen der Jacobian und somit eine 1×1 Matrix, wobei 1 die Anzahl der Variablen ist. Z.B. würde für ein im Anhang II mit dem Einsetzverfahren gelöstes Problem, bei dem 52 Bilanzgleichungen ($M = 52$) und 104 Ströme ($S = 104$) vorhanden sind, für die Jacobian die in Tabelle 2.VII aufgeführte Anzahl von Speicherplätzen benötigen. Die Tabelle 2.VII zeigt, daß für umfangreiche Fehlerausgleichsrechnungen allein das Einsetzverfahren einen vertretbaren Speicherbedarf beansprucht.

Tabelle 2. VII

Methode	Anzahl der Variablen	Anzahl der Speicherplätze
Lagrange Multiplikatoren	$S + M = 156$	38.000
Gewichtung der Bilanzgleichungen	$S = 104$	10.000
Einsetzverfahren	$S - M = 52$	2.700

Die Rechenzeit ist nicht allein von der Anzahl der Variablen abhängig, sondern auch davon, wie nahe die Startparameter der Variablen am Minimum liegen. Bei den Lagrangeschen Multiplikatoren lassen sich die Startparameter besonders gut angeben, da diese den Meßwerten gleichgesetzt werden können. Die quadratischen Abweichungen der Zielfunktion sind also im ersten Iterationsschritt gleich Null und tragen somit nicht zum Wert der Zielfunktion bei. Zum Wert der Zielfunktion tragen im ersten Iterationsschritt allein die Fehler in den Bilanzgleichungen bei, die aber bei sorgfältiger Wahl der Startparameter der nichtgemessenen Stöße klein sind. Die Optimierung kommt also bei den Lagrangeschen Multiplikatoren schnell voran.

Ebenso gut lassen sich die Startparameter bei der Gewichtung der Bilanzgleichungen bestimmen, da bei einem kleinen Gewicht d zu Beginn der Optimierung eine Ungleichheit in den Bilanzgleichungen nicht stark zum Wert der Zielfunktion beiträgt.

Beim Einsetzverfahren ist die Wahl der Startparameter nicht ganz so unproblematisch. Wenn z.B. in Abb. 2.8 zuerst für den Knoten III die abhängigen Variablen im Strom 7, dann für Knoten II im Strom 5 und zuletzt für Knoten I im Strom 3 gewählt werden, würde die Minimierung im verwendeten Optimierprogramm von Powell [5] nicht

vorankommen. Die Wahl der abhängigen Parameter soll in oder gegen die Flußrichtung erfolgen, so daß in Abb. 2.8 für Knoten I im Strom 3, für Knoten II im Strom 5 und für Knoten III im Strom 7 die abhängigen Variablen berechnet werden.

Zusammenfassend kann zum Vergleich der Methoden zur Minimierung der Fehlerquadrate festgestellt werden, daß die in der Gruppe 1 genannten Methoden der Kombination der Bilanzgleichungen und der Minimierung der verbleibenden Fehler δ in den Bilanzgleichungen für eine genaue Bilanzierung im allgemeinen nicht verwendet werden können. Für die in der Gruppe 2 genannten Methoden ist die Methode der Gewichtung der Bilanzgleichungen eine sehr sichere Methode, die aber eine höhere Rechenzeit und mehr Speicherplatz beansprucht als das Einsetzverfahren. Das Einsetzverfahren führt im allgemeinen zu einer schnellen Konvergenz und die Wahl der Startparameter dürfte bei einiger Erfahrung mit dem Umgang eines geeigneten Programms keine Schwierigkeit bereiten.

In den Tabellen VIII und IX sind die Rechenergebnisse und einige Merkmale der Methoden zur Fehlerausgleichsrechnung zusammengefaßt.

2.3.2.5 Elimination von Ausreißern

Ausreißer sind Meßwerte, deren Meßfehler außerhalb eines von der Gewichtung in Gleichung (2.11) abhängigen Vertrauensbereichs liegen. Die Restabweichungen der Ausreißer nehmen bei der Minimierung von $F(\underline{x})$ in Gleichung (2.11) unter Berücksichtigung der Bilanzgleichungen $\underline{z}(\underline{x})$ in Gleichung (2.12) betragsmäßig bedeutend höhere Werte an als die anderen Restabweichungen. Ausreißer können eine Bilanz stark verfälschen, wenn sie zur Berechnung

nicht gemessener Ströme herangezogen werden. Doch ist es bei überbestimmten Bilanzgleichungssystemen (die Anzahl der Freiheitsgrade ist dann $\nu > 1$) möglich, sie durch den F-Test der Statistik zu eliminieren, wenn die Meßfehler normal verteilt sind.

Obwohl schon Regeln entwickelt wurden, nach denen Ausreißer eliminiert werden können [28], sollten sie nicht automatisch entfernt werden, denn sie könnten aufgrund einer Reihe ungünstiger Umstände Informationen beinhalten, die anderen Meßwerten fehlen [27]. Einige Statistiker geben - leider ohne nähere Erläuterung - Regeln an, nach denen ein Meßwert von $20 \cdot n$ Meßwerten als Ausreißer eliminiert werden sollte, wobei n die Anzahl der Beobachtungen je Probe (Meßstelle) ist [28]. Bei einfachen Messungen jedes Gesamtmaterialstromes, jeder Konzentration und Enthalpie sollten also ca. 5% aller Meßwerte als Ausreißer eliminiert werden.

Im Beispiel in Abb. 2.8 sind die Ergebnisse der Minimierung mit Fehlerausgleichsrechnung für die Meßwerte in der Tabelle 2.VIII eingetragen. Die Restabweichung des Meßwerts der 2. Komponente des 1. Stroms hat den größten Betrag. Es wird daher die Hypothese aufgestellt, daß dieser Meßwert ein Ausreißer ist. Dazu wird eine erneute Minimierung ohne diesen Meßwert durchgeführt, wobei sich der Gesamtmaterialstrom 1 von 96,8 auf 98,4 erhöht und sich somit auf den (nicht bekannten) wahren Wert in Abb. 2.10 und Tabelle 2.VIII zubewegt. Der F-Test in Tabelle 2.X zeigt jedoch, daß die Hypothese mit einer 95%igen Sicherheit zurückgewiesen werden kann.

Die Minimierung ohne den Meßwert für die Komponente 2 des 1. Stroms führt auf einen maximalen Betrag der Restabweichung für die 1. Komponente des 2. Stroms. Auch für diesen Meßwert wird die Hypothese aufgestellt, daß er ein

Tabelle 2.VIII

Rechenergebnisse								
Strom	Komp.	wahrer Wert	Startparameter	Mittelwert (Kap.2.3.2.1)	Min.v.δ (Kap.2.3.2.2)	F ₂ ,F ₃ ,F ₄ (Kap.2.3.2.3)	F ₄ ohne ②, 1	F ₄ ohne ②, 1 u. ①
1	1	100	110	96,670	94,247	96,778	98,430	99,490
1	2	0,1	0,1001			0,1012	0,1007	0,1002
1	2	0,15	0,1523			0,1500	0,1490	0,1487
2	1	5	5,026			5,025	5,021	5,025
2	2	0,4	0,4060			0,4051	0,4055	0,4059
2	2	0,45	0,4470			0,4480	0,4470	0,4470
3	1	95	105	91,644	89,239	91,753	93,409	94,465
3	2	0,08421	0,0851			0,0855	0,0843	0,0840
3	2	0,13421	0,1329			0,1337	0,1330	0,1328
4	1	4	3,947			3,948	3,949	3,947
4	2	0,4	0,3976			0,3974	0,3979	0,3975
4	2	0,45	0,4525			0,4530	0,4525	0,4525
5	1	91	101	87,697	85,289	87,865	89,459	90,518
5	2	0,07033	0,0706			0,0705	0,0705	0,0703
5	2	0,12033	0,1185			0,1195	0,1189	0,1189
6	1	3	2,957			2,957	2,958	2,958
6	2	0,4	0,4030			0,4030	0,4034	0,4033
6	2	0,45	0,4503			0,4505	0,4504	0,4505
7	1	88	98	84,740	82,319	84,848	86,501	87,560
7	2	0,05909	0,0589			0,0589	0,0591	0,0591
7	2	0,10909	0,1079			0,1078	0,1076	0,1077

Tabelle 2.IX

Methode	Ableitungen gefordert?	Werden Meß- werte fehler- ausgeglichen?	Anzahl der unabhängigen Variablen allgemein	Beisp. der Abb. 2.8	Optimier- methode	Anzahl der Funktionsauf- rufe in Beisp. der Abb. 2.8
Mittelwert (Kap. 2.3.2.1)	nein	nein	S-N	4	-	6
Min. v. δ (Kap. 2.3.2.2)	nein	nein	S-N	4	Powell [5]	9
Gewichtung (Kap. 2.3.2.3.3)	nein	ja	S	21	Powell [5]	262
Einsetzverfahren (Kap. 2.3.2.3.4)	nein	ja	S-M	12	Powell [5]	60
Lagrange Multiplikatoren (Kap. 2.3.2.3.2)	ja	ja	S+M	30	Powell [4]	49

S = Anzahl der vorhandenen Ströme

N = Anzahl der gemessenen Ströme

M = Anzahl der Bilanzgleichungen

Ausreißer ist. Die Minimierung des Beispiels in Abb. 2.8 ohne diese beiden Meßwerte führt auf ein Ergebnis für den Gesamtmaterialstrom 1 von 99,5, der sehr nahe beim (nicht bekannten) wahren Wert in Abb. 2.10 und Tabelle 2.VIII liegt. Doch auch hier zeigt der F-Test in Tabelle 2.X, daß die Hypothese mit einem 95%igen Level zurückgewiesen werden kann.

In der Tabelle 2.X und in den Abb. 2.10 und 2.11 bezeichnet die Ziffer im Kreis den jeweiligen Strom und die darauffolgende Ziffer die Komponente.

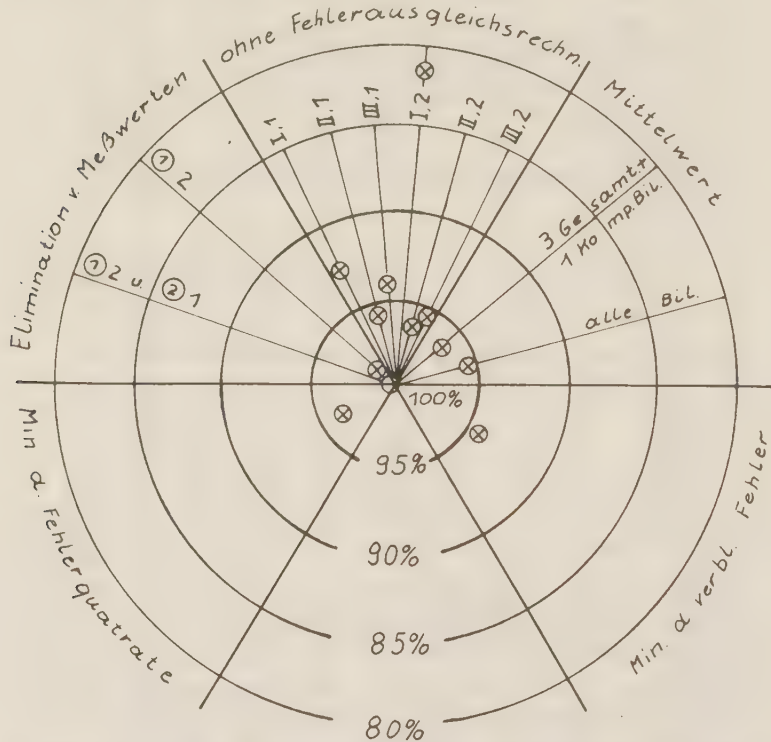


Abb. 2.10 Graphische Darstellung der Rechengenauigkeit der Bilanzierungsmethoden in einer "Zielscheibe"

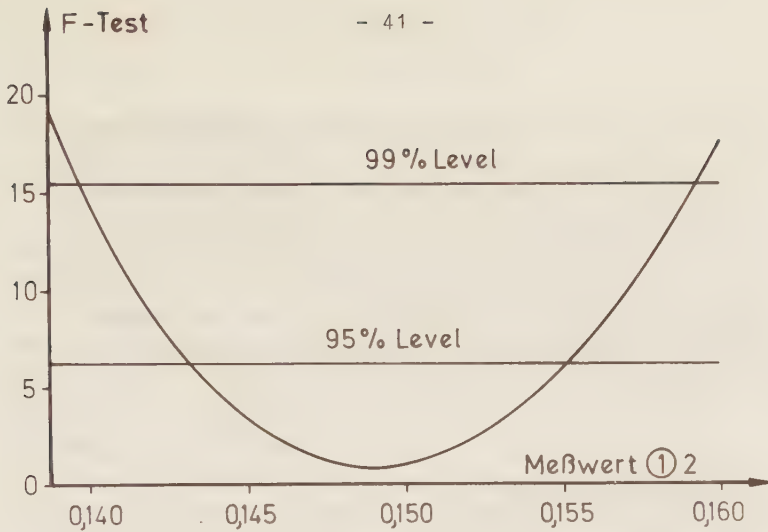


Abb. 2.11 Statistischer F-Test für die Variation des Meßwerts der 2. Komponente im 1. Strom
Tabelle 2.X

Beispiel 2.8	Summe der Fehlerquadrate	Anzahl der Freiheitsgrade	F-Wert	$F_{95\%}$
alle Meßwerte	4,87	5	-	-
ohne ① 2	1,60	4	2,44	6,26
ohne ① 2 und ③ 1	0,42	3	6,97	9,01

Auffallend ist, daß diejenigen Meßwerte in Tabelle 2. III eliminiert werden, die durch die betragsmäßig größten Zufallszahlen erzeugt wurden. Durch die Elimination dieser Meßwerte wird zwar die Summe der Fehlerquadrate kleiner und die Rechenergebnisse nähern sich in diesem speziellen Fall den wahren Werten, doch der gewählte Signifikanzlevel von 95% reicht nicht aus, diese Meßwerte als Ausreißer zu betrachten. Da wir unser Beispiel in Abb. 2.8 simuliert haben, wissen wir auch, daß unter den Meßwerten kein Ausreißer vorhanden sein kann.

Rückwirkend erlaubt unser Beispiel jedoch, Meßfehler zu erzeugen, die außerhalb des vorgegebenen Vertrauensbe-

reichs liegen und somit Ausreißer sind. Wäre der Meßfehler für die 2. Komponente des 1. Stroms in Abb. 2.11 kleiner als 0,143 oder größer als 0,1552, dann könnte er mit 95% Sicherheit als Ausreißer eliminiert werden. Zum Vergleich ist in der Abb. 2.11 auch noch der Level für die Sicherheit von 99% angegeben. Mit der Variation des Meßfehlers wird demonstriert, mit welcher Schärfe der Test zur Elimination von Ausreißern angewendet werden kann.

2.4 Zusammenfassung

Bei der Anlagenbilanzierung unter Verwendung von mathematischen Modellen kann bei sequentiellen Lösungen die minimale Anzahl von Schnittstellen in den Strömen und somit Variablen durch Computerprogramme gefunden werden. Zur Berechnung der Variablen in den Bilanzgleichungen eignen sich besonders die Optimierungsmethoden von Powell [4], Nelder-Mead [9] und Rosenbrock [50], die ohne explizite Ableitung der Zielfunktion nach den Variablen arbeiten.

Bei der Anlagenbilanzierung unter Verwendung von Meßwerten wird im allgemeinen die genaueste Bilanz durch die Minimierung der gewichteten Fehlerquadrate erzielt. Mit einem dafür geeigneten Computerprogramm im Anhang II wurden schon mehrere Materialbilanzen durchgerechnet. Dieses Programm stellt erstens fest, ob alle Ströme im Bilanzraum durch die Meßwerte eindeutig bestimmt werden, zweitens berechnet es die besten Schätzwerte im Sinne der minimalen Fehlerquadrate und drittens führt es eine Residuenanalyse zur Elimination von Ausreißern durch.

3. Flotationskinetische Untersuchungen

Ziel kinetischer Untersuchungen bei der Flotation ist es, ein mathematisches Modell zu entwickeln, das in Abhängigkeit von den Betriebsparametern den Flotationsvorgang quantitativ beschreibt. Hier interessiert besonders die Flotationsgeschwindigkeit, bei deren Kenntnis eine direkte Berechnung einzelner Flotationszellen oder ganzer Anlagen möglich ist; insbesondere würde sie die Projektierung und Optimierung von Flotationskaskaden auf elektronischen Rechenanlagen ermöglichen.

3.1 Uneinheitlicher Hydrophobierungsgrad der Partikel

In Analogie zur Langmuir-Hinshelwoodkinetik [47] hat Lengler [1], [35] ein Modell zur Flotationskinetik entwickelt, das den Einfluß der Behinderung der Flotation durch die Bedeckung der Blasen mit Feststoffpartikeln berücksichtigt. Für Partikel einheitlicher Hydrophobie ist danach die pro Zeiteinheit angelagerte Mineralmenge $\dot{M}_m$ der freien Blasenrenzfläche $(A - a_b)$ und der Konzentration c der Teilchen proportional.

$$\dot{M}_m = b_1 \cdot (A - a_b) \cdot c \quad (3.1)$$

Bei genügend langer Verweilzeit der Blasen in der Trübe kann angenommen werden, daß sich ein quasistationärer Zustand zwischen Anhaft- und Abreißvorgang einstellt, wobei die Ablösegeschwindigkeit der Partikel proportional der besetzten Grenzfläche ist[1].

$$\dot{M}_m = b_2 \cdot a_b \quad (3.2)$$

Aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) kann die im quasistationären Zustand besetzte Grenzfläche berechnet werden:

$$a_b = A \cdot \frac{c}{c + k} \quad (3.3)$$

Dieser besetzten Grenzfläche ist die Flotationsgeschwindigkeit proportional

$$r_B = h \cdot \dot{a}_b = h \cdot \dot{a} \cdot \frac{c}{c+k} = h \cdot \dot{a} \cdot p' \quad (3.4)$$

Die Beziehung (3.4) besagt, daß die Flotationsgeschwindigkeit das Produkt aus der Maximalbeladung h , dem Grenzflächendurchsatz gas/flüssig $\dot{a}$ und dem Bedeckungsgrad p' ist.

Eine Methode der Messung der Blasengrößenverteilung und somit Berechnung des Grenzflächendurchsatzes $\dot{a}$ ist in Abschnitt 4 beschrieben. Die Maximalbeladung h kann unter der Annahme einer monopartikularen Bedeckung und dichtesten Anordnung gleich großer Kugeln auf einer Fläche mit vernachlässigbarer Krümmung exakt berechnet werden. Da diese dichteste Packung jedoch nur ein Idealfall ist, wird näherungsweise in [1, S. 22]

$$h \approx d_K \cdot \varrho_K \quad (3.5a)$$

gesetzt, wobei d_K der mittlere Korndurchmesser und ϱ_K das spezifische Gewicht der an den Blasen anhaftenden Feststoffpartikel ist. Ohne Näherungsgleichung kann h allgemein als das Produkt aus spezifischem Gewicht ϱ_K und einer sich bei dichter Beschichtung ohne Zwischenräume gedachten konstanten Schichtdicke d_S angegeben werden.

$$h = d_S \cdot \varrho_K \quad (3.5b)$$

Diese Schichtdicke d_S kann durch die Messung des Grenzflächendurchsatzes nach der in Abschnitt 4 angegebenen Methode berechnet werden und wird bei monopartikularer Beschichtung der Grenzfläche gas/flüssig kleiner als der mittlere Korndurchmesser sein, da keine freien Räume zwischen den Partikeln betrachtet werden.

Der Reziprokwert von k ist das Verhältnis von Anhaft- zur

Abreißkonstante

$$\frac{1}{k} = \frac{b_1}{b_2} \quad (3.6)$$

und ist ein Maß für den Hydrophobierungsgrad der Partikel.

Die Abb. 3.1 zeigt die charakteristischen konkaven Kurvenzüge für das einfache Lenglersche Modell. Mit steigendem Hydrophobierungsgrad $1/k$ nimmt die Flotationsgeschwindigkeit bei konstanter Konzentration c zu. Während das Zellenvolumen in den oben genannten Modellgleichungen nicht direkt als Variable auftritt, zeigt Gleichung (3.4), daß neben der Konzentration der Partikel vor allem der Grenzflächendurchsatz gas/flüssig die Flotationsgeschwindigkeit beeinflussen muß.

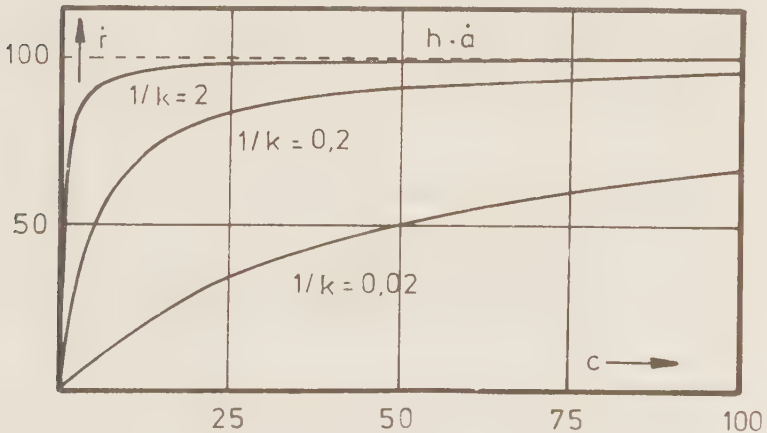


Abb. 3.1 Flotationsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration der (hydrophoben) Teilchen für verschiedene Hydrophobierungsgrade [1], [35]

Lengler [1], [35] und andere [36],[51] haben für die Konzentration c die Dimension $[\text{kg Wertstoff}/\text{m}^3 \text{ Trübe}]$ gewählt, wobei die Modellvorstellung zugrunde lag, daß die Flotationsgeschwindigkeit proportional der Anzahl der Zusammenstöße zwischen Blasen und Wertstoffpartikeln ist. Eine Wasserzugabe hätte somit nach Gleichung (3.4) direkt einen Einfluß auf die Flotationsgeschwindigkeit.

Alternativ zu Lenglers Dimension für die Konzentration c wird im folgenden eine Modellvorstellung entwickelt, die zeigt, daß die Konzentration auch in $[\text{kg Wertstoff}/\text{kg Feststoff}]$ angegeben werden kann. Es sei angenommen, daß in einer Flotationszelle mit idealer Durchmischung sich der stationäre Zustand zwischen Anhaft- und Abreißvorgang schon nach der Hälfte der Aufstiegszeit ($\frac{1}{2}$ Verweilzeit) der Blasen in der Trübe eingestellt hat. Durch Wasserzugabe soll nun die Trübe um den Faktor 2 verdünnt werden, ohne daß dabei k , h und λ in Gleichung (3.4) beeinflusst werden soll. Da nach der gesamten Aufstiegszeit der Blasen in der Zelle offensichtlich die gleiche Anzahl von Zusammenstößen zwischen Blasen und Wertstoffpartikeln stattfindet wie zuerst ohne Verdünnung, müßte sich in der Zelle ebenfalls ein stationärer Zustand einstellen und die Flotationsgeschwindigkeit gleich bleiben. In dieser Modellvorstellung wäre somit die Flotationsgeschwindigkeit unabhängig von der Wasserzugabe und die Dimension der Konzentration c sollte $[\text{kg Wertstoff}/\text{kg Feststoff}]$ sein.

Durch die Verdünnung mit Wasser nimmt jedoch das spezifische Gewicht der Trübe ab. Dadurch müßten die Abreißkräfte zunehmen (b_2 in Gleichung (3.2)) und die Flotationsgeschwindigkeit in Gleichung (3.4) kleiner werden. Außerdem wird die Auftriebswirkung der Luftblasen und somit der Anhaft- und Abreißprozeß in den Gleichungen (3.1) und (3.2) beeinflusst. Weiter wird die Konzentration der

(eventuell vorhandenen) Reagenzien in der Trübe verändert, die den Hydrophobierungsgrad $1/k$ und die Blasengröße und somit den Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$ beeinflussen können. Eine Veränderung der Wassermenge in der Trübe sollte deshalb in dieser Modellvorstellung nicht im Konzentrations-term c sondern im Hydrophobierungsgrad $1/k$ und im Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$ der Gleichung (3.4) berücksichtigt werden.

Welche der beiden Modellvorstellungen richtig ist und daher zur korrekten Wahl der Dimension von c führen sollte, kann durch experimentelle Untersuchungen festgestellt werden. Bei technischen Flotationen mit großer Bauhöhe der Zellen erscheint die Dimension für c in [kg Wertstoff/kg Feststoff] sinnvoll zu sein. Wenn sich jedoch der Feststoffgehalt der Trübe während der Flotationsdauer z.B. in der Zn-Vorflotation wenig ändert, kann sicher mit beiden Dimensionen für c gerechnet werden. Da die Meßgenauigkeit für c [kg Wertstoff/kg Feststoff] höher ist als für c [kg Wertstoff/m³ Trübe], ist es in diesem Fall wohl besser, mit der zuerst genannten Konzentrationsangabe zu rechnen.

3.2 Uneinheitlicher Hydrophobierungsgrad der Partikel

Ein einheitlicher Hydrophobierungsgrad $1/k$ aller Partikel z.B. der Wertstoffkomponente stellt einen Idealfall dar, der in technischen Flotationen in der Regel nicht verwirklicht werden kann. Die Ursachen dafür können die Technologie der Aufbereitung und die unterschiedlichen mineralogischen Eigenschaften sein. Durch die Aufmahlung wird ein Spektrum von Partikeln verschiedener Größe erzeugt. Es kann angenommen werden, daß für Partikel verschiedener Größe auch unterschiedliche Hydrophobierungsgrade und somit Flotationsgeschwindigkeiten auftreten. Außerdem bewirkt die uneinheitliche Hydrophobie der Partikel ebenfalls uneinheitliche Hydrophobierungsgrade. Diese wird nach [54] ausschließlich durch die unterschiedlichen mineralogischen Eigenschaften des Einzel-

korns verursacht, d.h. durch die mehr oder weniger starke Verwachsung des Wertstoffs mit anderen Mineralien. Je feiner die Körner aufgemahlen sind, desto einheitlicher ist die Hydrophobie; bei größeren Körnern wird man je nach zufälliger Verwachsung ein breiter werdendes Band der Hydrophobie feststellen.

3.2.1 Erfassung durch die Summation von Klassen einheitlichen Hydrophobierungsgrads

Lengler erfaßt die Flotationsgeschwindigkeit von Partikeln uneinheitlichen Hydrophobierungsgrads, bestehend aus m Klassen mit dem einheitlichen Hydrophobierungsgrad $1/k_i$ ($i \in m$), durch die Aufsummierung dieser Klassen, wobei für jede Klasse ein quasistationärer Zustand zwischen Anhaft- und Abreißvorgang angenommen wird. Die Flotationsgeschwindigkeit r_T der Summe aller Klassen ist dann das Produkt aus Grenzflächendurchsatz $\dot{A}$ und Beladung B der Blasen mit Feststoff.

$$r_T = \dot{A} B \quad (3.7)$$

Die Beladung B wiederum ist in diesem Modell die Summe von m Produkten aus Maximalbeladung h_i und Gleichgewichtsbedeckungsgrad p_i

$$B = \sum_{i=1}^m h_i p_i \quad (3.8)$$

Der Gleichgewichtsbedeckungsgrad seinerseits wird aus der Summe von m Produkten aus der Konzentration c_i mit dem Hydrophobierungsgrad $1/k_i$ berechnet zu:

$$p_i = \frac{1}{\frac{k_i}{c_i} \left(1 + \sum_{i=1}^m c_i \cdot \frac{1}{k_i} \right)} \quad (3.9)$$

Alle Größen h_i , c_i und k_i wären meßbar, wenn man das Flotationsgut in m Klassen einheitlichen Hydrophobierungsgrads trennen könnte. Daraus wäre dann die Flotationsgeschwindigkeit

aller oder eines Teils der Klassen berechenbar.

3.2.2 Erfassung durch eine Modellvorstellung

Für ein komplexes Erz erscheint die Auftrennung des Flotationsgutes in m Klassen einheitlichen Hydrophobierungsgrads zur Bestimmung der h_i , c_i und k_i -Werte sehr problematisch. Deshalb wurde im folgenden ein einfaches Alternativmodell entwickelt, das den Einfluß der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel einer Komponente c (z.B. Zn oder Pb) auf die Flotationsgeschwindigkeit durch einen mathematischen Ausdruck wiedergibt. In diesem Abschnitt wird im Modell die Konzentration c auf eine Wertstoffkomponente bezogen und im Abschnitt 3.6 "Selektivität" auch auf die weiteren Komponenten angewendet.

Das Modell beruht auf dem bekannten Phänomen, daß zu Beginn der Flotation diejenigen Partikel der Komponente c [kg Wertstoff/kg Feststoff] ausgeschwommen werden, welche die besten Flotiereigenschaften (z.B. optimale Bedingungen für Durchmesser und keine oder geringe Verwachsungen) besitzen. Mit Fortschreiten der Flotation verarmt die Trübe bezüglich dieser bestflotierbaren Partikel. Die Flotationsgeschwindigkeit r_H wird also mit Abnahme der Konzentration c nicht nur kleiner, weil das zahlenmäßige Angebot an Körnern kleiner wird, sondern auch deshalb, weil die Flotierbarkeit der in der Trübe verbleibenden Körner abnimmt. Zum Ende der Flotation bleiben nur noch diejenigen Körner eines Wertstoffes zurück, die besonders schwer flotierbar sind, weil sie z.B. einen zu großen oder zu kleinen Durchmesser haben, oder so verwachsen sind, daß ihre Oberflächen fast oder ganz aus nicht schwimmfähigem Material bestehen.

Die entwickelte Modellvorstellung ist äquivalent der mathematischen Formulierung, daß die Änderung der Flotationsge-

schwindigkeit r_H in Abhängigkeit von der Konzentration c einer Komponente proportional der Flotationsgeschwindigkeit selbst ist. Zusätzlich soll sich auch die Flotationsgeschwindigkeit dadurch ändern, daß das zahlenmäßige Angebot der Partikel der Konzentration c kleiner wird, was durch eine additive Konstante k_2 berücksichtigt wird.

$$\frac{d r_H}{d c} = k_1 r_H + k_2 \quad (3.10)$$

Wenn k_1 null ist, dann haben die Partikel der Konzentration c eine einheitliche Hydrophobie und die Flotationsgeschwindigkeit folgt einem Gesetz 1. Ordnung.

$$r_H^* = k_2 c \quad (3.11)$$

Da bei dieser Modellbildung die Behinderung der Flotation durch Bedeckung der Blasen mit Feststoff nicht berücksichtigt wird, müßte in Gleichung (3.4) $k \gg c$ sein und k_2 kann somit als Produkt aus Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$, Maximalbeladung h und mittleren Hydrophobierungsgrad $1/k$ der Komponente c interpretiert werden.

$$k_2 = \frac{\dot{a} h}{k} ; \quad k \gg c \quad (3.12)$$

Der Parameter k_1 ist ein Maß für die Inhomogenität der Partikel bezüglich ihrer Hydrophobie und deshalb für die Verteilung der Hydrophobierungsgrade, wenn man den Wertstoff der Konzentration c in n Klassen gleicher Hydrophobie auftrennen würde. Mit wachsendem k_1 nimmt die Streuung der Hydrophobierungsgrade zu. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (3.10) mit der Bedingung, daß bei der Konzentration $c = 0$ auch die Flotationsgeschwindigkeit $r_H = 0$ sein muß, lautet

$$r_H = \frac{k_2}{k_1} (e^{k_1 c} - 1) ; \quad \frac{k_2}{k_1} = k_0 \quad (3.13)$$

Die Summenkurve der uneinheitlich hydrophilierten Partikel, die die Flotationsgeschwindigkeit r_H beeinflussen, kann somit als

$$W(c) = k_1^{-1} (e^{k_1 c} - 1) \quad (3.14)$$

definiert werden und liegt im Bereich $0 \leq W(c) \leq \infty$.

Für Partikel einheitlicher Hydrophobie ($k_1 = 0$) führt eine Grenzwertbestimmung

$$\lim_{k_1 \rightarrow 0} (k_1^{-1} (e^{k_1 c} - 1)) = c \quad (3.15)$$

in Gleichung (3.13) auf die lineare Beziehung (Gleichung 3.11) und in Gleichung (3.14) auf

$$W(c) = c ; \quad k_1 = 0 \quad (3.16)$$

In Abb. 3.2 sind charakteristische Kurven für verschiedene Verteilungsparameter k_1 dargestellt, und in Tafel 3.I ist deren physikalische Bedeutung erläutert. Der Parameter k_2 verändert die Kurvenverläufe prinzipiell nicht, da er lediglich eine Stauchung oder Streckung der Ordinate bewirkt.

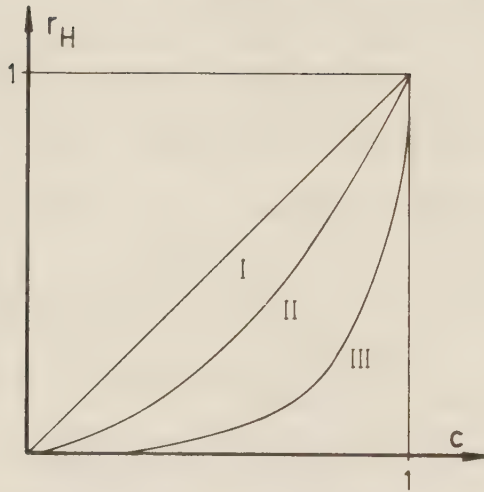


Abb. 3.2 Modell für den Einfluß der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel der Komponente c auf die Flotationsgeschwindigkeit r_H

Tafel 3.I

Kurve	k_1	Kurvenverlauf	physikalische Bedeutung
I	klein	linear	einheitliche Hydrophobie der Partikel
II	mittel	schwach nicht-linear	schwach uneinheitliche Hydrophobie der Partikel
III	groß	stark nicht-linear	stark uneinheitliche Hydrophobie der Partikel; nur ein geringer Teil kann flotiert werden.

3.3 Kombiniertes Modell

Bei der Überlegung im vorhergehenden Abschnitt 3.2.2 wurde ein unendlich großes Angebot an Grenzfläche vorausgesetzt. Kombiniert man diese Überlegung mit den Betrachtungen bei einem endlichen Angebot an Grenzfläche, so wird in einem Modell der Flotationskinetik der Einfluß der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel der Konzentration c und die Behinderung der Flotation durch Blasenbedeckung berücksichtigt.

In Analogie zur Entwicklung der Gleichungen (3.1) bis (3.4) ist die pro Zeiteinheit angelagerte Mineralmenge proportional der Summenkurve für die uneinheitlich hydrophobierten Partikel der Komponente c (Gleichung (3.14))

$$\dot{M}_m = b_1^* (\dot{a} - \dot{a}_b) k_1^{-1} (e^{k_1 c} - 1) \quad (3.17)$$

Im quasistationären Zustand ist die Ablösegeschwindigkeit der Partikel von der Grenzfläche gas/flüssig proportional der bedeckten Grenzfläche $\dot{a}_b$ und der Konzentration des Wertstoffs c_b ,

$$\dot{M}_m = b_2^* \dot{a}_b c_b \quad (3.18a)$$

wobei die Modellvorstellung zugrunde liegt, daß die uneinheitliche Hydrophobie der Partikel an der Blase vernachlässigbar ist. Alternativ dazu könnten auch die uneinheitlichen Haftkräfte im Modell in Gleichung (3.18b) berücksichtigt werden, wenn in Analogie zur Entwicklung der Gleichung (3.10) angenommen wird, daß sich zu Beginn der Flotation diejenigen Partikel an die Blasenoberfläche anhaften, die besonders schwer durch die Scherkräfte beim Aufsteigen der Blase in der Zelle abzureißen sind. Mit Fortschreiten der Flotation wird der Anteil besonders dieser Partikel in der Trübe geringer und somit die Abreißgeschwindigkeit $\dot{M}_m'$ mit Abnahme der Konzentration c des

Wertstoffs in der Trübe exponentiell größer:

$$\dot{M}'_m = b'_2 \dot{a}_b c_b e^{-k_3 c} \quad (3.18b)$$

Somit könnten im kombinierten Modell in Gleichung (3.20) durch

$$k^* = k' e^{-k_3 c} \quad (3.18c)$$

auch die uneinheitlichen Haftkräfte der Partikel an der Blase berücksichtigt werden. Doch ist zu vermuten, daß der dadurch neu hinzukommende Parameter k_3 die Flotationsgeschwindigkeit in Gleichung (3.20) nicht wesentlich beeinflussen kann, da uneinheitliche Haftkräfte der Partikel nur im Zusammenhang mit uneinheitlich hydrophobierten Partikeln in der Trübe auftreten können, die schon im Nenner und im Zähler der Gleichung (3.20) durch den Parameter k_1 berücksichtigt werden.

Mit den Gleichungen (3.17) und (3.18a) und der Beziehung, daß die Flotationsgeschwindigkeit ohne Rückfall aus dem Schaum das Produkt der bedeckten Grenzfläche $\dot{a}_b$, der Maximalbeladung h und der Konzentration c_b des Wertstoffs ist,

$$r = \dot{a}_b h c_b = \dot{a} h c_b \frac{\dot{a}_b}{\dot{a}} = \dot{a} h c_b t \text{ [kg/h]} \quad (3.19)$$

resultiert ein Modell der Flotationsgeschwindigkeit, das im Bedeckungsgrad t die Einflüsse der Behinderung der Flotation durch Blasenbedeckung und der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel in der Trübe berücksichtigt.

$$r = \dot{a} h c_b \frac{e^{k_1 c} - 1}{k^* k_1 c_b + (e^{k_1 c} - 1)} \quad (3.20)$$

Für Partikel einheitlicher Hydrophobie ($k_1 = 0$) führt eine Grenzwertbestimmung in Gleichung (3.20) auf die Gleichung

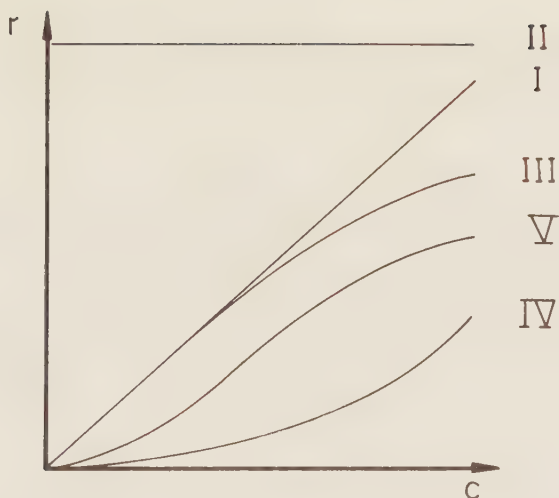


Abb. 3.3 Kombiniertes Modell der Flotationsgeschwindigkeit

Tabelle 3.II

Kurve	Parameter		physikalische Bedeutung
	k^*	k_1	
I	groß	klein	Flotation von Körnern gleicher Hydrophobie bei großer Grenzfläche gas/flüssig
II	klein	klein	Flotation ist unabhängig von der Konzentration. Es liegt "behinderte" Flotation vor.
III	mittel	klein	Flotation von Körnern gleicher Hydrophobie bei kleiner Grenzfläche gas/flüssig
IV	groß	groß	Flotation von Körnern unterschiedlicher Hydrophobie bei großer Grenzfläche gas/flüssig
V	mittel	mittel	Allgemeiner Fall der Flotation von Körnern verschiedener Hydrophobie bei kleiner Grenzfläche gas/flüssig

(3.4). Wenn der mittlere Hydrophobierungsgrad k^* groß gegenüber k_1 ($k^* \gg k_1$) ist, dann reduziert sich Gleichung (3.20) auf Gleichung (3.13).

In der Abb. 3.3 sind charakteristische Kurven für verschiedene Parameterwerte k^* und k_1 aufgetragen und die Tabelle 3.II gibt deren physikalische Bedeutung an. Beide Parameter können aus Flotationsversuchen durch nichtlineare Regression [7] bestimmt werden. In Abb. 3.3 läßt sich die Kurve I auch durch das lineare Modell (3.11) beschreiben, während bei den Kurven II und III Lenglers Modellvorstellung zugrunde liegt (Gleichung (3.4)). Der konkave Kurvenzug IV wird auch durch die Gleichung (3.13) wiedergegeben und nur die Kurve V beinhaltet deutlich beide Einflüsse im kombinierten Modell (3.20). Für kleine Konzentrationen c überwiegt der Einfluß der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel und für große Konzentrationen die Behinderung der Flotation durch die Blasenbedeckung. Beide Einflußbereiche werden durch den Wendepunkt c_w getrennt:

$$c_w = \frac{1}{k_1} \ln (k^* k_1 c_b - 1) \quad (3.21a)$$

Der Wendepunkt c_w ist für alle Kombinationen der Parameter k^* und k_1 positiv. Für $k_1 \rightarrow 0$ wird der Grenzwert für c_w unendlich, und für $k_1 \rightarrow \infty$ wird der Grenzwert für c_w null.

Die hier entwickelten Modellvorstellungen berücksichtigen noch nicht den Rückfall von Wertstoff aus dem Schaum. Dafür könnten Lenglers [1], [35] Überlegungen zugrunde gelegt werden, die davon ausgehen, daß jede Blase aus der Trübe in eine oder mehrere Blasen des Schaums übergehen. Alternativ dazu könnte ein einfaches Modell mit einem Zusatzterm in Gleichung (3.20) auch dem Einfluß des Rückfalls auf die Flotationsgeschwindigkeit r_T berücksichtigen. Dieser Zusatzterm müßte in erster Näherung der Zellenober-

fläche O_Z , der Schaumdicke d_Z und der Konzentration der betrachteten Komponente im Schaum c_S , wobei für c_S näherungsweise c_b gesetzt wird, proportional sein.

$$r_T = r - k_4 O_Z d_Z c_S \quad (3.22)$$

Eine Weiterentwicklung des Modells in Gleichung (3.22) geht über den Rahmen der Arbeit hinaus, da die bisherigen Messungen der Flotationsgeschwindigkeit in der Flotationsanlage Meggen (siehe z.B. Abb. 3.9 bis 3.16) durch die Modelle ohne die Berücksichtigung des Rückfalls aus dem Schaum gut beschrieben wurden.

3.4 Experimentelle Untersuchungen in einer Kreislaufapparatur

3.4.1 Kreislaufapparatur

Die Brauchbarkeit von kinetischen Modellen erweist sich an experimentellen Untersuchungen. Speziell zur Untersuchung des Einflusses der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel auf die Flotationsgeschwindigkeit als Funktion der Wertstoffkonzentration versagen die bisher verwendeten reinen kontinuierlichen bzw. rein diskontinuierlichen Flotationsapparaturen. Die diskontinuierliche Flotationsapparatur läßt nur die Messung des integralen Ausbringens während sich laufend ändernder Flotationsbedingungen und nicht der Flotationsgeschwindigkeit unter definierten Bedingungen zu. Dagegen erlaubt die kontinuierliche Apparatur die Messung der Flotationsgeschwindigkeit unter definierten Bedingungen, aber die Einstellung der unterschiedlichen Hydrophobie der Partikel in Analogie zur technischen Flotation ist nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Kreislaufapparatur für kinetische Untersuchungen gewählt, die als Gesamtsystem integrales Verhalten hat und somit die Änderung der Hydrophobie in Analogie zur techni-

schen Flotation zuläßt; als Teilsystem betrachtet, aber eine Probenahme vom Schaum und Trübe der Zelle in kurzen Zeitintervallen und damit die Messung der Flotationsgeschwindigkeit unter konstanten Flotationsbedingungen erlaubt.

Die Abb. 3.4 zeigt die Kreislaufapparatur mit den eingezeichneten Meßstellen für Durchsatz, Konzentration, Blasengrößen, pH-Werten, Redoxpotential und Xanthatrestkonzentration. Der Zulauf zur Laborzelle erfolgt über ein Niveaugefäß, das für einen konstanten statischen Druck sorgt.

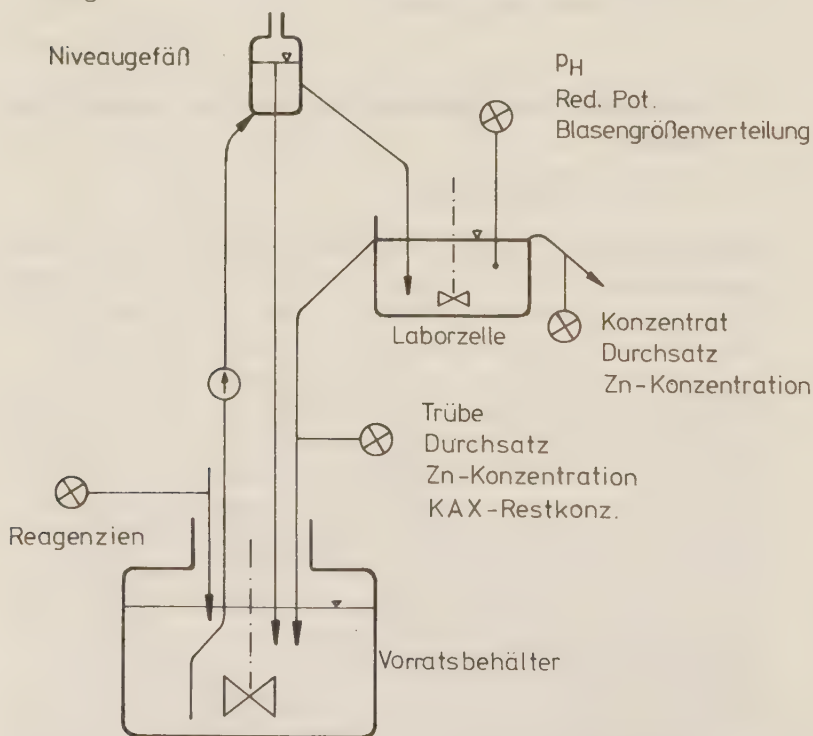
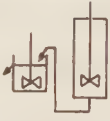
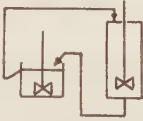
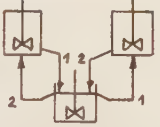


Abb. 3.4 Kreislaufapparatur für kinetische Untersuchungen

Tabelle 3.III

Apparatur	Diskont.	Kont.	Kreislauf	"Schaukel"
Systemskizze				
Verhalten	Integral	Differential	Gesamtsystem: Integral Zelle: Differential	Gesamtsystem: Integral Zelle: Differential
Simulation	Kaskade	Stufe	Stufe und Kaskade	Stufe und Kaskade
Messungen	Ausbringen $=f(\text{Aufgabe, Zeit, Reagenzien})$	Flot.ge- schw. $=f$ (Aufgabe, Konzentration der Komponenten und Reagenzien)	wie Kont.	wie Kont.
Einstellung der Reagenzien	Anfang und in Zeitab- ständen	jede Stufe	Anfang und in Zeitab- ständen	jede Stufe
Veränderung der Reagenzien, Trübedichte und Wertstoffkonzentrat.	Ausflotieren und Wasserzugabe	keine Veränderung, da Zulauf und Ablauf konstant	Gesamtsystem: Ausflotieren Zelle: keine Veränderung	Gesamtsystem: Ausflotieren Zelle: keine Veränderung
Veränderung der Hydrophobie der Partikel in Analogie zur techn. Kaskade	"Geringfügige" Störung durch Wasserzugabe	nicht möglich	ja	ja
Versuchsdurchführung	einfach	mittel	mittel	schwierig
Trübeverbrauch	wenig	viel	wenig	wenig

In Tabelle 3.III sind die prinzipiellen Vor- und Nachteile einzelner Laborapparaturen für kinetische Untersuchungen gegenübergestellt.

3.4.1.1 Laborversuche mit Trübe I

Bei den kinetischen Versuchen mit Trübe I der Aufgabe der Zn-Mittelproduktion in der Flotationsanlage Meggen bleibt in Abb. 3.5 der pH-Wert während der Versuchsdauer, wobei in der Trübe die Konzentration c von 0,1572 auf 0,0881 [kg Zn/kg Feststoff] absinkt, innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Das Redoxpotential nimmt zu, hält sich aber um den Betriebswert in der technischen Flotation von ca. -80 mV. Die Xanthat-Restkonzentration fällt ab und erreicht bei Versuchsende beinahe den Nullwert; der Trübedurchsatz $\dot{q}$ bleibt während der Versuchsdauer konstant. Die Summenkurven der Blasenoberflächen in Abb. 3.6 (die Meßmethode ist in Abschnitt 4 beschrieben) lassen wegen ihrer geringen Streuung qualitativ erwarten, daß der Einfluß der Versuchsdauer und somit auch der Konzentration c auf die Blasenoberflächenverteilung gering ist. Auch zeigen in Abb. 3.7 die ersten 3 Momente der Blasengrößenverteilung und der Grenzflächendurchsatz qualitativ eine geringe Abhängigkeit von der Konzentration c .

Die Messung des Grenzflächendurchsatzes und der Flotationsgeschwindigkeit des Gesamtfeststoffs macht die Berechnung der Blasenbedeckung t mit Feststoff in Abhängigkeit von der Konzentration möglich. In Abb. 3.8 ist die Blasenbedeckung für verschiedene Schichtdicken d_s aufgetragen.

In Abb. 3.9 ist die Flotationsgeschwindigkeit des Zinks in Abhängigkeit der Konzentration für die Modelle in den Gleichungen (3.13) (Kurve II) und (3.20) (Kurve I) dar-

gestellt. Im kombinierten Modell in Gleichung (3.20) wurde der Grenzflächendurchsatz $\dot{A}$, der nach Abb. 3.7 (unten) während der Versuchsdauer konstant blieb, und die Maximalbeladung h , die nur näherungsweise durch Gleichung (3.5a) berechnet werden kann, zu einer Konstanten k_0^* zusammengefaßt.

$$k_0^* = \dot{A} h \quad (3.23)$$

Der F-Test in Tabelle 3.IV gibt an, daß das Modell in Gleichung (3.20) die Meßwerte mit einem Level von 95% signifikant besser beschreibt als das Modell in Gleichung (3.13). Da der F-Wert in Tabelle 3.IV, 2. Zeile, sich auf der Grenze des Vertrauensbereichs befindet, ist der Einfluß der Behinderung der Flotation durch die Blasenbedeckung jedoch nur schwach signifikant.

Tabelle 3.IV

Kurve	Summe der Fehlerquadrate	Anzahl der Freiheitsgrade	F-Test	F _{95%} -Level
II	11,64	8	-	-
I	2,70	7	3,77	3,73
III	2,64	6	-	-

In Tabelle 3.IV sind noch unter "Kurve III" die Summe der Fehlerquadrate und die Anzahl der Freiheitsgrade aufgeführt, wenn im Modell (3.20) zusätzlich noch die uneinheitlichen Haftkräfte der Partikel an der Blase berücksichtigt werden. Durch den neu hinzukommenden Parameter k_3 wird zwar die Summe der Fehlerquadrate in Tabelle 3.IV kleiner, doch ist wegen der Anzahl der Freiheitsgrade $\nu = 6$ dieses Modell nicht signifikant besser als die beiden zuerst genannten Modelle. Einen weiteren Hinweis, daß die uneinheitlichen Haftkräfte nicht berücksichtigt werden müssen, geben die durch das Regressionsprogramm von

Marquard [7] berechneten Vertrauensgrenzen des linearisierten Modells wieder, die für k_3 den Wert null einschließen. Außerdem unterscheidet sich dieser Kurvenverlauf nicht innerhalb der Zeichengenauigkeit von Kurve I in Abb. 3.9.

Die Schichtdicke $d_S[\mu]$ kann aus Gleichung (3.23) und (3.5b) mit $\hat{a}$ aus Abb. 3.7 berechnet werden:

$$\hat{d}_S = 7,20 \quad ; \quad k_3 = 0$$

$$\hat{d}_S = 7,24 \quad ; \quad k_3 > 0$$

Wenn auch die Vertrauensgrenzen [7] des kinetischen Modells berücksichtigt werden, dann ist:

$$< 4,65 \leq d_S \leq 9,73 > \quad ; \quad k_3 = 0$$

$$< -0,86 \leq d_S \leq 15,33 > \quad ; \quad k_3 > 0$$

Da die - auf eine dichte Beschichtung konstanter Stärke ohne Hohlräume zwischen den Partikeln bezogene - Schichtdicke d_S auch innerhalb der Vertrauensgrenzen unter einen mittleren Korndurchmesser ($d_K \approx 20\mu$) liegt, kann mit einer monopartikularen Beschichtung der Blasen mit Feststoff gerechnet werden.

3.4.1.2 Laborversuche mit Trübe II

Die Meßergebnisse für die Trübe II, die der Aufgabe der Zn-Vorflotation in der Flotationsanlage Meggen entnommen wurde, sind in Abb. 3.10 dargestellt. Das Modell für uneinheitliche Hydrophobie (Gleichung (3.13)) beschreibt die Meßergebnisse gut und somit ist im Gegensatz zu Abb. 3.9, in der der Einfluß der Behinderung der Flotation durch Blasenbedeckung schwach signifikant war, dieser Einfluß

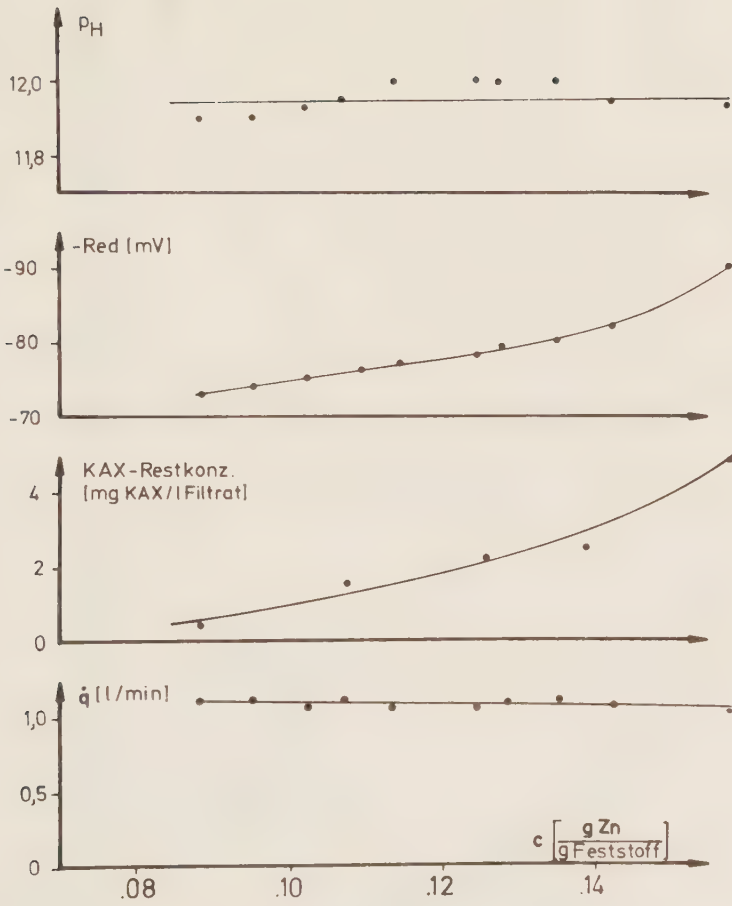


Abb. 3.5 pH -Wert, Redoxpotential, KAX-Resstkonzentration und Trübedurchsatz als Funktion von der Konzentration

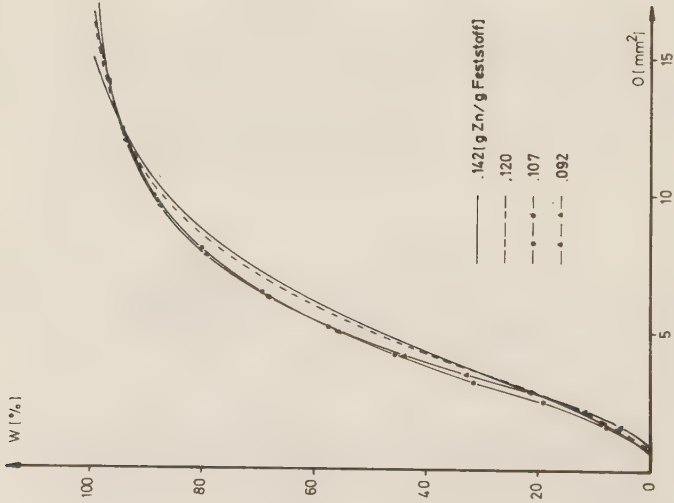


Abb. 3.6 Summenkurven der Blasenoberflächen für verschiedene Konzentrationen

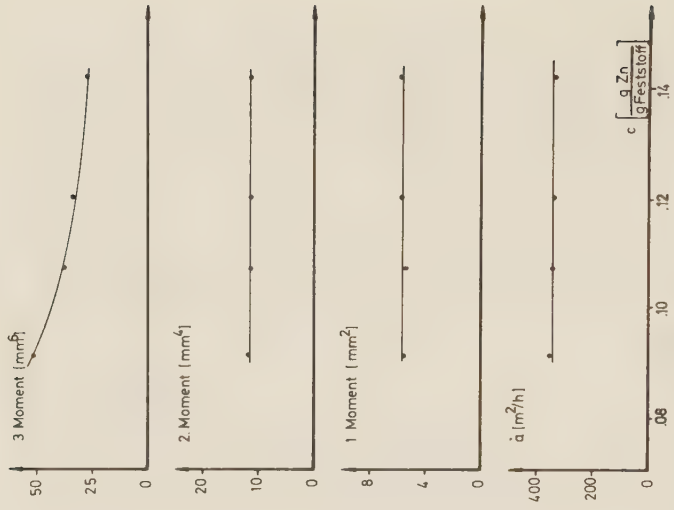


Abb. 3.7 Momente und Grenzflächendurchsatz als Funktion von der Konzentration

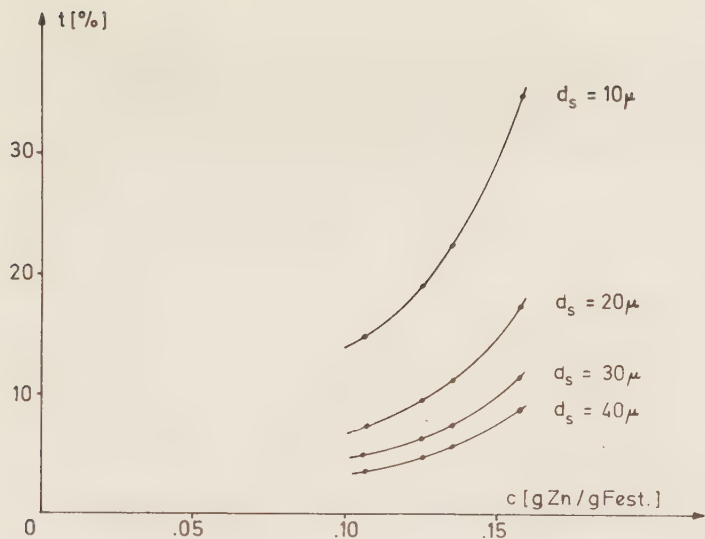


Abb. 3.8 Mittlere Blasenbedeckung für fiktive Schichtdicken als Funktion von der Konzentration

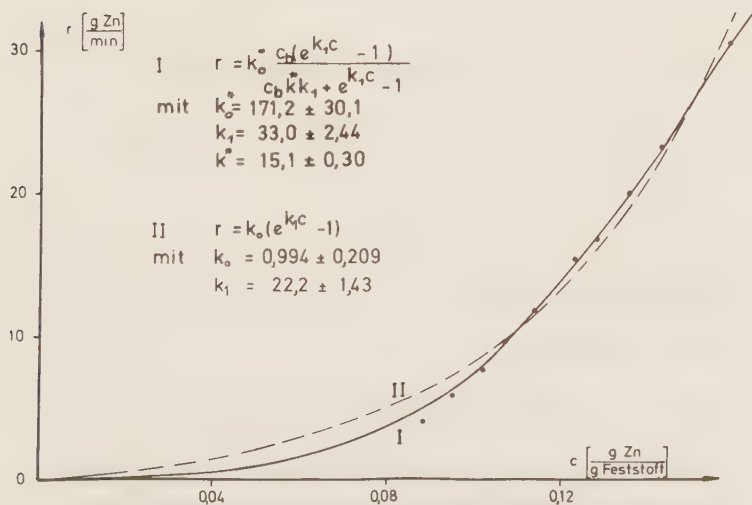


Abb. 3.9 Flotationsgeschwindigkeit als Funktion von der Konzentration für Trübe I in der 1 l Laborzelle

in Abb. 3.10 vernachlässigbar. Der Grund dafür könnte sein, daß der Bedeckungsgrad der Blasen bei der Trübe II wegen der niedrigeren Flotationsgeschwindigkeit und wegen des etwas größeren Aufmahlungsgrads niedriger als bei der Trübe I ist.

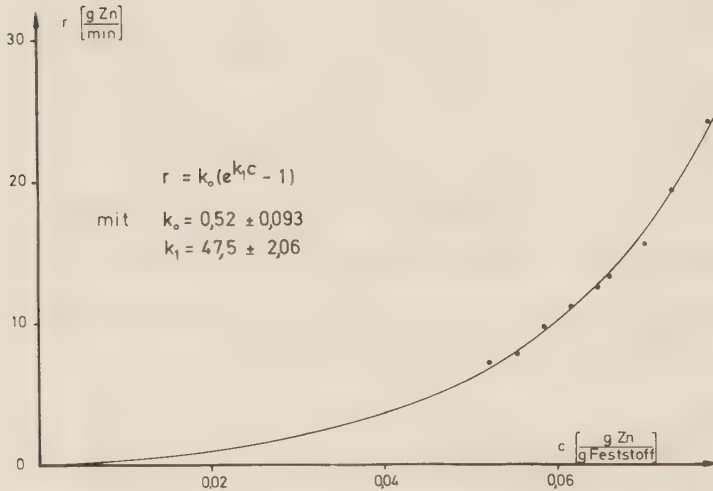


Abb. 3.10 Flotationsgeschwindigkeit als Funktion von der Konzentration für Trübe II in der 1 l Laborzelle

3.4.2 Technische Flotation

3.4.2.1 Blei-Vorflotation

Vorhandene Meßwerte der Flotationsgeschwindigkeit aus der Bemusterung der Pb-Flotation in Meggen vom 7.10.1969 sind in Abb. 3.11 dargestellt. Auch diese Meßwerte werden durch das Modell für uneinheitliche Hydrophobie in Gleichung (3.13) gut beschrieben.

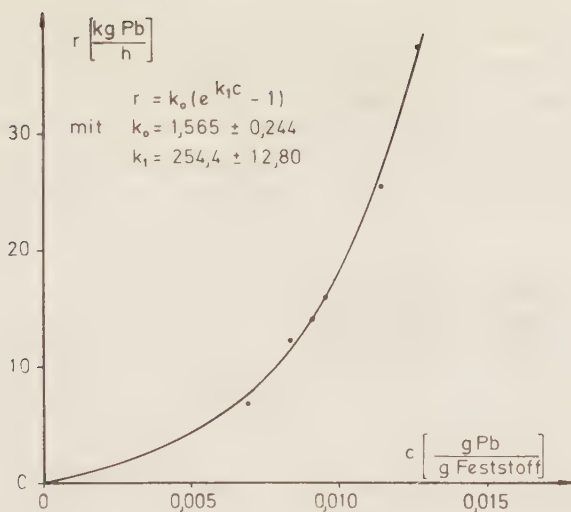


Abb. 3.11 Flotationsgeschwindigkeit als Funktion von der Konzentration in einer technischen Pb-Vorflotation

3.4.2.2 Flotationsgeschwindigkeit in einer technischen Zn-Vorflotation

Die experimentellen Untersuchungen zur Flotationskinetik in den vorangehenden Abschnitten wurden mit fertig konditionierter Trübe ohne nachfolgende Zugabe von Reagenzien durchgeführt. In diesem Kapitel wird nun die Kinetik einer technischen Zn-Vorflotation (Bemusterung vom 8.3.67) untersucht, bei der in Abb. 3.12 an jeder 2. bzw. 4. Zelle eine Zugabe von Kaliumamylxanthat (KAX) erfolgt. Mit den ersten vier Meßpunkten der Flotationsgeschwindigkeit ohne zusätzliche KAX-Zugabe können die Parameterwerte k_0 und k_1 mit Standardabweichungen des Modells (Gleichung 3.13) für uneinheitliche Hydrophobie der Partikel berechnet werden.

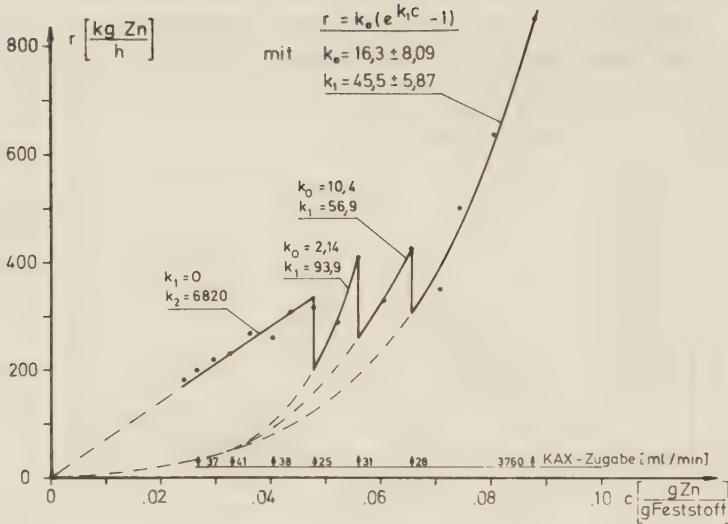


Abb. 3.12 Flotationsgeschwindigkeit als Funktion von der Konzentration einer technischen Zn-Vorflotation

Die Übereinstimmung der stoffabhängigen Parameter k_1 unabhängig von den verwendeten Apparaturen in Abb. 3.10 (Laborapparatur) und Abb. 3.12 (technische Vorflotation) innerhalb der Standardabweichungen bei gleicher Trübeaufgabe spricht für die Richtigkeit des neu entwickelten kinetischen Modells. Außerdem wurden in der Laborapparatur und in der technischen Vorflotation übereinstimmend festgestellt, daß die Behinderung der Flotation durch Bedeckung der Blasen mit Feststoff vernachlässigbar ist.

Mit der zweiten KAX-Zugabe bei $c = 0,066$ [g Zn/g Feststoff] steigt die Flotationsgeschwindigkeit an, da neue Partikel hydrophobiert werden. Dieser gemessene Anstieg der Flotationsgeschwindigkeit ist in Abb. 3.12 durch einen Sprung dargestellt, der aber nur näherungsweise den physikali-

schen Vorgängen entspricht, da die Zunahme an hydrophoben Teilchen auch vom Transportmechanismus von KAX an die Partikeloberfläche abhängt. Der Abfall nach dieser KAX-Zugabe ist steiler als bei gleicher Flotationsgeschwindigkeit vor dieser KAX-Zugabe festgestellt wurde, was sich durch einen höheren Wert des Parameters k_1 in Abb. 3.12 ausdrückt. Die Inhomogenität der Partikel bezüglich der Hydrophobie hat also zugenommen.

Ein erneuter Sprung in der Flotationsgeschwindigkeit ist auch bei der dritten KAX-Zugabe bei $c = [0,056 \text{ g Zn/g Feststoff}]$ zu verzeichnen. Die Abnahme der Flotationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Konzentration c ist nach der zweiten und dritten KAX-Zugabe größer geworden, d.h. der Parameterwert für k_1 wird in Abb. 3.12 größer. Die neu hydrophobierten Partikel werden also sehr schnell ausgetragen.

Ein weiterer Sprung in der Flotationsgeschwindigkeit ist noch bei der dritten KAX-Zugabe bei $c = 0,048 [\text{g Zn/g Feststoff}]$ festzustellen. Bei den weiteren KAX-Zugaben sind offenbar sehr wenige Partikel vorhanden, die sich schnell durch eine KAX-Zugabe aktivieren lassen. Dennoch bewirken die weiteren Zugaben an KAX, daß die Flotationsgeschwindigkeit aufgrund der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel nicht wie erwartet exponentiell, sondern linear abfällt.

3.5 Anpassung der Meßwerte an die Schätzwerte der Modelle

In den Abbildungen 3.9 bis 3.12 können Meßfehler durch die Bestimmung des kontinuierlich ausgepaddelten Feststoffs der Labor- und technischen Zellen und der chemischen Analysen der Wertstoffgehalte in der Trübe und im Konzentrat gemacht worden sein. Außerdem werden Meßfehler in den tech-

nischen Anlagen durch instationäres Verhalten und in der Kreislaufapparatur im Zeitpunkt der Probenahme zur Bestimmung der Trübekonzentration hervorgerufen. Dieser Zeitpunkt wurde so gewählt, daß er etwa in das arithmetische Mittel zwischen Beginn und Ende der Probenahme des Konzentrats zur Bestimmung der Flotationsgeschwindigkeit fiel.

Anschaulich kann in Abb. 3.9 bis 3.12 festgestellt werden, daß die Streuung der Meßwerte um die Schätzwerte der Modelle gering ist. Es liegt kein systematischer Anpassungsfehler vor, der sich dadurch ausdrücken würde, daß z.B. wie in Abb. 3.9, Kurve II, für mittlere Werte der Flotationsgeschwindigkeiten die Schätzwerte des Modells unterhalb und für kleine und große Werte oberhalb der Meßwerte liegen würden.

In der Tabelle 3.V sind die Anpassungsfehler [%] zwischen den Meßwerten der Abb. 3.9 bis 3.12 und den Schätzwerten der Modelle aus den Standardabweichungen SE und den im Mittel gemessenen Flotationsgeschwindigkeiten $\bar{r}$ berechnet worden. Sie liegen im Bereich von 4,10 bis 6,92%. Durch weitere Versuche und somit Vergrößerung der Anzahl der Freiheitsgrade ν könnte der Anpassungsfehler sicher weiter reduziert werden.

Tabelle 3.V

Versuche in Abb.	ν	SE	$\bar{r}$	Anpassungsfehler [%]
3.9, Kurve I	7	0,62	14,5	4,27
3.10	7	0,55	13,4	4,10
3.11	4	0,87	18,7	4,65
3.12	2	40,4	583,8	6,92

3.6 Selektivität

Die Selektivität wird allgemein als das Verhältnis der Flotationsgeschwindigkeit des Wertstoffs r_1 zur Flotationsgeschwindigkeit der Summe N aller Komponenten definiert.

$$f = r_1 / \sum_{i=1}^N r_i \quad (3.24)$$

In Analogie zur Entwicklung des Modells für uneinheitliche Hydrophobie der Partikel (Gleichung (3.13)) und des kombinierten Modells (Gleichung (3.20)) kann nicht nur für die Wertstoffkomponente sondern auch für die weiteren Komponenten des Feststoffs die Modellvorstellung gelten, daß zu Beginn die bestflotierbaren und mit Fortlauf der Flotation die weniger gut hydrophobierten Partikel ausgeschwommen werden, wobei für jede Komponente ein mittlerer Hydrophobierungsgrad $1/k$ angenommen wird.

Im einfachsten Fall könnte die Selektivität z.B. des Zinks aus den Modellgleichungen für die Flotationsgeschwindigkeit des Zinks und des gesamten Feststoffs r_F berechnet werden.

$$f_A = r_1 / r_F \quad (\text{Fall A})$$

Alternativ dazu könnte der gesamte ausflotierte Feststoff in Zinkblende r_{ZnS} und Restkomponente r_R zerlegt werden. Die Flotationsgeschwindigkeit der Zinkblende ist durch das Atomgewicht aus der Flotationsgeschwindigkeit des Zinks berechenbar.

$$f_B = r_1 / (r_{ZnS} + r_R) \quad (\text{Fall B})$$

Mit den Fällen A und B sind in den Abb. 3.13 bis 3.16 die Meßwerte der Selektivität für die Trübe I, Trübe II, tech-

nische Blei- und Zinkflotation mit den Modellen für r_1 , r_{ZnS} , r_F und r_R in den Abb. 3.9 bis 3.16 berechnet worden.

In Abb. 3.13 wurde die Flotationsgeschwindigkeit r_F des gesamten Feststoffs durch die Gleichung (3.13) beschrieben, d.h. daß der Einfluß der Behinderung der Flotation durch Blasenbedeckung im Gegensatz zur Kurve II in Abb. 3.9 vernachlässigt worden ist. Der Grund dafür ist in dem Meßwert bei der größten gemessenen Konzentration zu suchen. Ohne diesen Meßwert würde die Verbindungslinie der Meßwerte in Abb. 3.13 näherungsweise linear verlaufen und die Abszisse bei $c \approx 0,05$ schneiden, so daß zur Anpassung dieser Meßwerte die Gleichung (3.20) besser geeignet und somit ebenfalls ein Einfluß der Behinderung bemerkbar wäre. Mit den Parametern der Flotationsgeschwindigkeit des Zinks r_1 (Kurve I in Abb. 3.9) und r_F des gesamten Feststoffs wurde

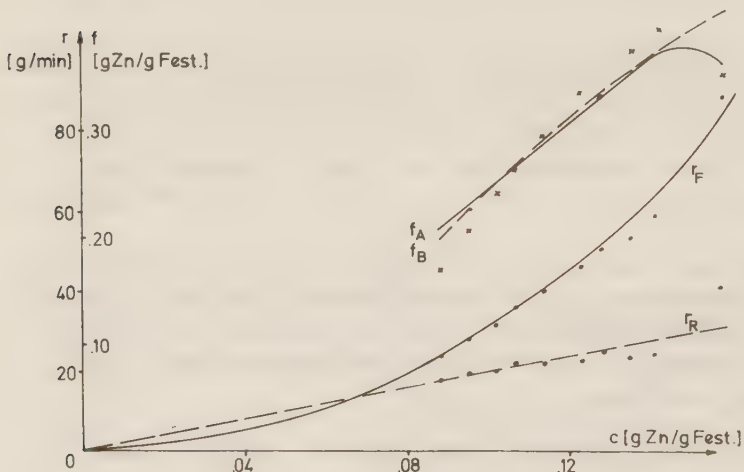


Abb. 3.13 Selektivität als Funktion von der Konzentration für Trübe I

nach Fall A die Selektivität f_A berechnet, welche die Meßwerte mit einem maximalen Fehler von 18% beschreibt. Besser werden diese Meßwerte durch r_B mit einem maximalen Fehler von 13% beschrieben. Zur noch besseren Anpassung müßten eventuell die Restkomponenten weiter aufgeschlüsselt (z.B. in Pyrit und Berge) werden. Allerdings könnte für die schlechte Anpassung auch der suspekt erscheinende Meßwert bei der größten gemessenen Konzentration verantwortlich sein, der jedoch ohne besonderen Grund nicht eliminiert werden kann.

Genauso wie in Abb. 3.13 ist in Abb. 3.14 für die Trübe II die Selektivität berechnet worden. Die Gleichung (3.24) nach Fall B beschreibt die Meßpunkte mit einem maximalen Fehler von 10%. In der Bleiflotation beschreibt die nach Fall A berechnete Selektivität in Abb. 3.15 die Meßwerte gut.

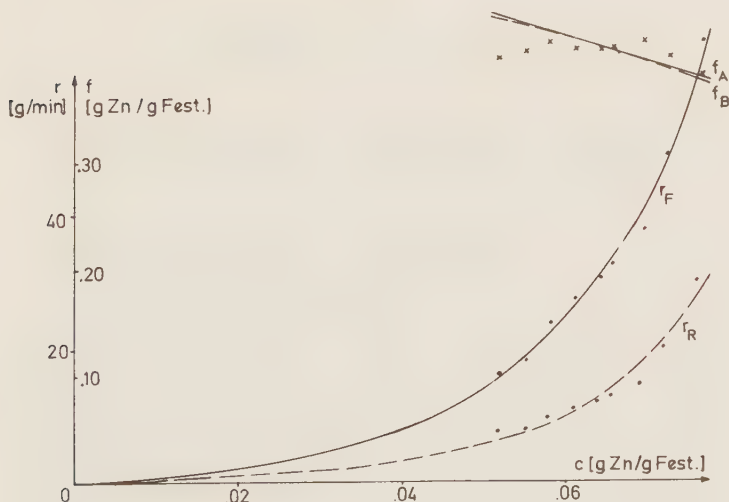


Abb. 3.14 Selektivität als Funktion von der Konzentration für Trübe II

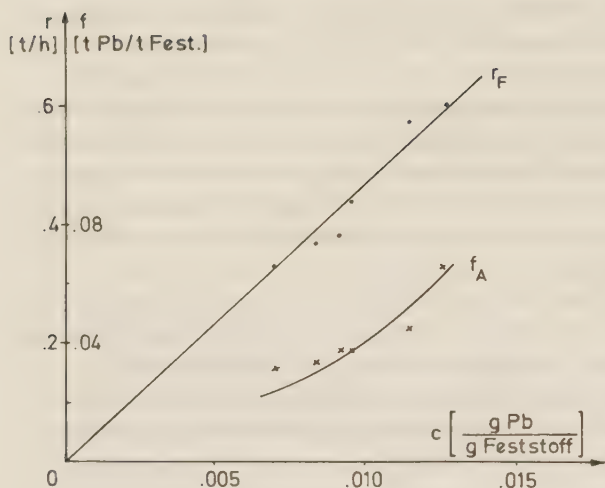


Abb. 3.15 Selektivität als Funktion von der Konzentration für die technische Pb-Vorflotation

In Abb. 3.16 ist die Flotationsgeschwindigkeit des gesamten Feststoffs für die Zinkflotation dargestellt. Auch hier sind die charakteristischen Sprünge bei der Zugabe von KAX festzustellen wie in Abb. 3.12. Die Selektivität ist unabhängig von den Sprüngen der Flotationsgeschwindigkeit und nimmt bei kleiner werdender Konzentration c der Trübe ab. Die für die ersten vier Meßwerte der Flotationsgeschwindigkeit nach Fall B berechnete Selektivität beschreibt die Meßwerte gut. Allgemein beschreiben das lineare Modell in Gleichung (3.11) und das Modell für uneinheitliche Hydrophobie (Gleichung (3.13)) die Meßwerte für die Flotationsgeschwindigkeit des gesamten Feststoffs und der Restkomponente in den Abb. 3.13 bis 3.16 gut. Im einzelnen bleibt noch durch weitere Messungen nachzuprüfen, ob die Fälle A und B der Gleichung (3.24) die Meßwerte der

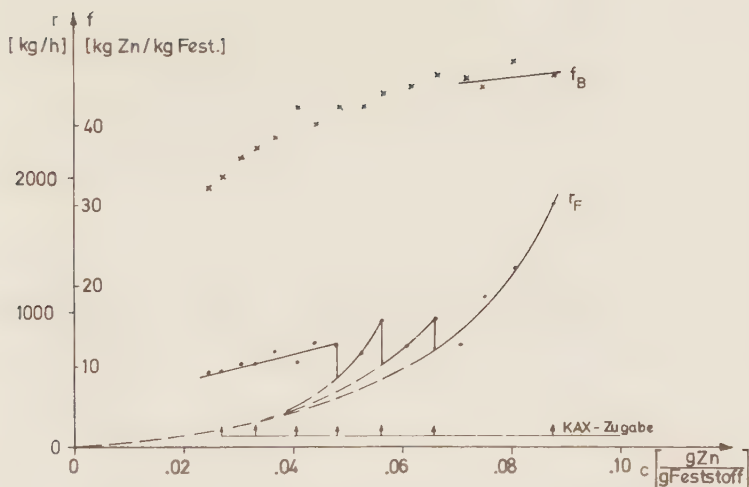


Abb. 3.16 Selektivität als Funktion von der Konzentration für die technisch Zn-Vorflotation

Selektivität hinreichend genau beschreiben oder ob die Restkomponente weiter aufgeschlüsselt werden soll.

3.7 Optimierung der Zn-Vorflotation

Auf der Grundlage von Laborversuchen in der Kreislaufapparatur kann durch einen Rechner nunmehr die Flotationskaskade simuliert werden, so daß die Stellen der Reagenzien-Nachdosierung festgelegt und die minimale Zellenzahl berechnet werden kann. Durch eine Wirtschaftlichkeitsrechnung sei z.B. eine untere Grenze für die Flotationsgeschwindigkeit $r_{\min}$ und die Selektivität $f_{\min}$ vorgegeben.

Mit dem Modell des Einflusses der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel einer Komponente auf die Flotationsgeschwin-

digkeit in Gleichung (3.13) könnte in der Abb. 3.12 der voraussichtliche Verlauf der Flotationsgeschwindigkeit aus den ersten vier Meßpunkten berechnet werden (gestrichelte Kurve), wenn kein Kaliumamylxanthat (KAX) nachdosiert wird. Durch die Nachdosierung von KAX wurden Flotationsgeschwindigkeiten oberhalb dieser gestrichelten Kurve gemessen und somit ein zusätzliches Ausbringen erzielt.

Eine systematische Optimierung von Vorflotationen, die als Ergebnis etwa den Kurvenverlauf wie in Abb. 3.12 und 3.16 haben würde, könnte in Laborversuchen mit der Kreislaufapparatur und den Modellgleichungen

- (3.11) bei Flotationen mit Partikeln einheitlicher Hydrophobie und großer Grenzfläche gas/flüssig,
- (3.4) bei Partikel einheitlicher Hydrophobie und kleiner Grenzfläche,
- (3.13) bei Partikel uneinheitlicher Hydrophobie und großer Grenzfläche und
- (3.20) bei Partikel uneinheitlicher Hydrophobie und kleiner Grenzfläche

durchgeführt werden. Wenn der Rückfall aus dem Schaum nicht vernachlässigbar ist, kann dieser Einfluß eventuell durch das Modell in Gleichung (3.22) bzw. Lenglers Ansatz erfaßt werden. Welches der jeweiligen Modelle gilt, kann schon durch wenige Versuchspunkte festgestellt werden.

Die untere Grenze der wirtschaftlichen Flotationsgeschwindigkeit $r_{\min}$ wird in Abb. 3.17 eingetragen. Mit der fertig konditionierten Trübeaufgabe wird in der Kreislaufapparatur ein Versuch durchgeführt, bei dem ca. 4 - 6 Messungen der Flotationsgeschwindigkeit r bezogen auf die Konzentration c der Trübe gemacht werden. Der maximale Meßwert der Flotationsgeschwindigkeit wird mit dem Nullpunkt durch

eine Diagonale^{*)} verbunden. Wenn die weiteren Meßpunkte oberhalb, auf oder unterhalb der Achse liegen, dann überwiegt der Einfluß der Behinderung in Gleichung (3.4) bzw. Linearität in Gleichung (3.11) bzw. uneinheitliche Hydrophobie in Gleichung (3.13). Nur wo der Einfluß nicht klar zu erkennen ist, muß mit der allgemeinen Gleichung (3.20) gerechnet werden.

Mit der entsprechenden Gleichung wird nun die Kaskade vorausberechnet, wobei für die n-te Zelle eine erste Bilanzgleichung gilt, daß der z.B. auf den Feststoff bezogene Trübezulauf $\dot{q}_n$ minus dem Ablauf $\dot{q}_{n+1}$ der Konzentration c_n bzw. c_{n+1} gleich der Flotationsgeschwindigkeit des Wertstoffs ist.

$$\dot{q}_n c_n - \dot{q}_{n+1} c_{n+1} = r(c_{n+1}) \quad (3.25)$$

Die Gleichung (3.25) hat zwei Unbekannte $\dot{q}_{n+1}$ und c_{n+1} , die durch das Aufstellen einer zweiten Bilanzgleichung für den Gesamtdurchsatz berechnet werden können.

$$\dot{q}_n - \dot{q}_{n+1} = r_F = \frac{r(c_{n+1})}{f} \quad (3.26)$$

Die Kopplungsbedingung für die Kaskade wird dadurch erfüllt, daß der Zulauf der (n+1)ten Zelle dem Ablauf der n-ten Zelle entspricht.

Die Flotationsgeschwindigkeit $r_{\min}$ wird in Abb. 3.17 nach der m-ten Zelle unterschritten, so daß spätestens nach dieser Zelle, entsprechend einer Flotationsdauer t_m und Konzentration c_m der Trübe in der Kreislaufapparatur, eine Reagenzienzugabe erfolgen muß. Wenn der Transportmechanismus der Reagenzien an die Partikeloberfläche langsam sein sollte, dann muß die Reagenzienmenge eventuell entsprechend früher zugegeben werden.

^{*)} Alternativ zur Forderung, daß $r_{\min}$ nicht unterschritten werden darf, könnte auch eine bestimmte Abweichung von der Diagonalen vorgegeben sein [54] .

In der Regel kann in Abb. 3.17 durch eine Reagenzienzugabe keine höhere Flotationsgeschwindigkeit erzielt werden als durch die Diagonale vorgegeben ist, da durch die Abnahme der Konzentration das zahlenmäßige Angebot an Partikel der Komponente c abgenommen hat.

Der erneute Abfall der Flotationsgeschwindigkeit nach der ersten Reagenzienzugabe wird wiederum durch ca. 3 - 5 Meßwerte in der Kreislaufapparatur gemessen und damit die Parameter des entsprechenden Modells berechnet. Mit diesem Modell kann die Anzahl der Zellen berechnet werden, bis abermals $r_{\min}$ unterschritten wird. Die Weiterführung dieser Meß- und Berechnungsmethode führt auf einen sägezahnartigen Kurvenzug der Flotationsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration c in der Kreislaufapparatur und in Analogie dazu in der technischen Flotation, wie in Abb. 3.17 dargestellt ist. Wird $f_{\min}$ unterschritten, dann muß z.B. durch erneute Konditionierung oder Aufmahlung eine bessere Selektivität erzielt oder mit der Vorflotation abgebrochen werden.

Wenn der Einfluß der Behinderung der Flotation durch Bedeckung der Blasen die Flotationsgeschwindigkeit bestimmt hätte, dann wäre der Kurvenzug oberhalb der Diagonalen in Abb. 3.13 verlaufen, und $r_{\min}$ würde erst für sehr viel kleinere Konzentrationen c unterschritten werden. Auch in diesem Fall könnten erneute Reagenzienzugaben zu einem ähnlichen Kurvenzug wie in Abb. 3.17 führen.

Die Umrechnung der Flotationsgeschwindigkeit in der kontinuierlich betriebenen Laborzelle auf die der technischen Zelle erfolgt über den Grenzflächendurchsatz $\dot{A}$, der in den Proportionalitätsfaktoren k_2 und k_0^* der Gleichungen (3.13) und (3.23) enthalten ist. Die Messung des Grenzflächendurchsatzes $\dot{A}$ in Labor- und technischen Zellen wird im Abschnitt 4 beschrieben.

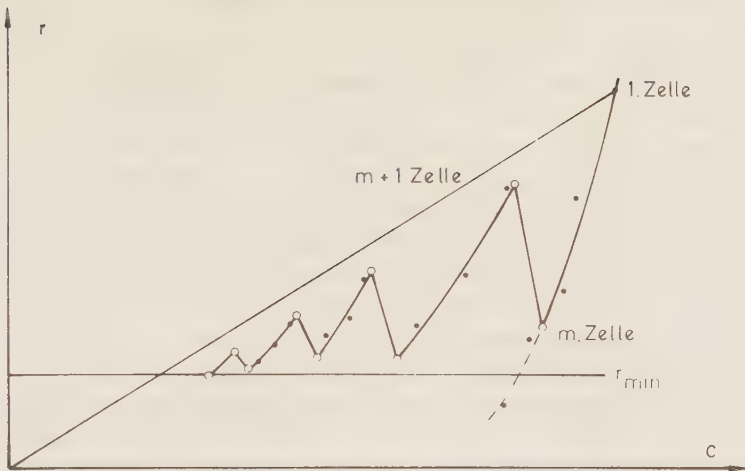


Abb. 3.17 Vorgehensweise bei der Optimierung einer Vorflotation

3.8 Zusammenfassung

Ausgehend von Lenglers [1], [35] Untersuchungen zur Flotationskinetik, in der in einem Modell die Behinderung der Flotation durch Blasenbedeckung in Analogie zur Langmuir-Hinshelwood Kinetik entwickelt wurde, ist auf physikalischer Grundlage ein neues Flotationsmodell erstellt worden, das durch eine Verteilungskurve den Einfluß der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel einer Komponente auf die Flotationsgeschwindigkeit wiedergibt. Dieses Modell wird durch die Messungen in einer Labor-Kreislaufapparatur und in technischen Flotationen bestätigt.

4. Messung von Blasengrößen in Flotationszellen

Einen weiteren Einblick in die Flotationskinetik gibt die Messung von Blasengrößenverteilungen in Flotationszellen, mit der u.a. der Grenzflächendurchsatz gas/flüssig, der nach Lengler [1], [35] der Flotationsgeschwindigkeit direkt proportional ist (Gleichung (3.4)), berechnet werden kann. Die Umrechnung der Flotationsgeschwindigkeit in der Laborzelle auf technische Zellen für die Projektierung und Dimensionierung von Anlagen sollte nach Lengler [1], [35] über den Grenzflächendurchsatz gas/flüssig erfolgen. Mit dem Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$ und der gemessenen oder berechneten Flotationsgeschwindigkeit kann - wie z.B. in Abschnitt 3 - der Blasenbedeckungsgrad t (prozentualer Anteil der mit Feststoff besetzten Grenzfläche) berechnet werden, der Auskunft gibt, ob freie oder behinderte Flotation vorliegt.

Für die Entwicklung und Anwendung von Flotationszellen ist die Blasengrößenverteilung ebenfalls von Bedeutung, denn die Wirkung der Belüftung und Rührwerke kann untersucht werden. Über eine optimale Bauart der Zellen können Rückschlüsse gezogen werden, wenn Zonen mit starker oder schwacher Belüftung gemessen und beim Aufsteigen der Blasen in der Zelle eine Koalessenz oder Bildung von Agglomeraten festgestellt wird.

Zur besseren Flotation sehr fein oder grob ($< 30\mu$ bzw. $> 100\mu$) aufgemahlener Partikel könnten über die Messung der Blasen systematisch neue Belüftungssysteme (z.B. nach dem Strahldüsenprinzip [44]) entwickelt werden.

Zur Berechnung des Grenzflächendurchsatzes gas/flüssig $\dot{a}$ wird die mittlere Blasenoberfläche O_m mit der Anzahl der durchgesetzten Blasen $\dot{n}$

$$\dot{a} = \dot{n} \cdot O_m \quad (4.1)$$

multipliziert. Dabei wird $\dot{n}$ aus dem Gasdurchsatz $\dot{G}$ (Messung in Laborzellen z.B. durch Rotameter und in technischen Zellen durch Blenden oder Düsen) und dem mittleren Blasenvolumen V_m berechnet.

$$\dot{n} = \frac{\dot{G}}{V_m} \quad (4.2)$$

Der Blasenbedeckungsgrad t wird aus der mit Feststoff bedeckten Grenzfläche $\dot{A}_b$ und der Grenzfläche gas/flüssig $\dot{A}$ bestimmt.

$$t = \frac{\dot{A}_b}{\dot{A}} \quad (4.3)$$

Die pro Zeiteinheit ausfloculierte Feststoffmasse r der Konzentration c_b und dem spezifischen Gewicht ρ_K verteilt sich auf $\dot{A}_b$ mit der konstanten Schichtdicke d_S , wobei keine Hohlräume zwischen den Partikeln berücksichtigt werden (siehe auch Gleichung (3.5a) und (3.5b)).

$$\frac{r}{c_b \cdot \rho_K} = \dot{A}_b \cdot d_S \quad (4.4)$$

Unter Annahme einer Schichtdicke d_S , die bei monopartikularer Bedeckung kleiner als der mittlere Korndurchmesser ist, kann $\dot{A}_b$ aus Gleichung (4.4) und somit der Bedeckungsgrad t in Gleichung (4.3) berechnet werden.

Der Mittelwert der Blasenoberfläche O_m in Gleichung (4.1) und des Blasenvolumens V_m in Gleichung (4.2) wird aus der Blasenvolumenverteilungskurve bestimmt, die durch einen Vielkanalzähler (Abschnitt 4.1) aufgenommen wird.

4.1 Meßverfahren

Lengler hat in seiner Dissertation [1] vorgeschlagen, die Blasen in einem Steigrohr zu photographieren, in dem die

Blasen aus der lichtundurchlässigen Trübe in ein lichtdurchlässiges Medium (Wasser) geleitet werden. Dem Vorteil der wenig aufwendigen Versuchsdurchführung stehen einige Nachteile gegenüber:

- a) Koaleszenz der Blasen im Steigrohr besonders bei Messungen in technischen Zellen bis zu 1,80 m Tiefe.
- b) Verunreinigung des Wassers durch mitgerissenen Feststoff bei kurzen Steigrohren binnen wenigen Sekunden.
- c) Die in der Flüssigkeit aufsteigende Blase besitzt eine veränderliche Gestalt, da die Oberfläche durch Kapillarwellen bewegt ist und die Blase Eigenschwingungen vollführt. Daher ist die Stärke des reflektierten oder abgeblendeten Lichts kein Maß für die Blasengröße [2].
- d) Die Auswertung der Photographien ist ohne elektronische Verfahren (z.B. Quantimet, Integramat) sehr aufwendig.

Eine Verbesserung der Blasengrößenmessung wird durch eine in Abb. 4.1 dargestellte Apparatur erzielt. Die Trübe mit den Blasen wird durch ein am Ende der Meßstrecke angelegtes Vakuum in einen Trichter gesaugt, dessen Durchmesser größer als die zu messenden Blasen sein soll. Der Trichter verengt sich zu einer Kapillare, in der sich die Blasen pfropfenförmig deformieren. 20 mm hinter dem Trichter passieren die Blasen ein Fenster, auf dessen einer Seite eine Glühlampe und auf dessen anderer Seite ein Fototransistor angebracht ist. Der Spalt an dieser Stelle ist zur Vermeidung einer Lichtreflexion rechteckig ausgebildet mit den Abmessungen $1,0 \times 0,4 \text{ mm}^2$; der engste Querschnitt der Kapillare wurde so gewählt, daß er kleiner ist als der kleinste zu messende Blasendurchmesser. Die bisher durchgeführten Messungen mit Meggener Mittelprodukt haben ergeben, daß weniger als 0,1% der Blasen einen Durchmesser von 0,4 bis 0,5 mm haben. Das in der Trennappara-

tur zum Abtrennen der Blasen von der Trübe gemessene Vakuum betrug bei den meisten Versuchen 0,15 - 0,20 atu.

Wenn eine Blase das Fenster passiert, gibt der Fototransistor eine Spannung ab, deren Dauer Δt proportional dem Blasenvolumen ist. In einem 400-Kanal-Zähler der Firma Frieeseke und Hoepfner vom Typ FHT 400 werden die Spannungsimpulse in ihren Δt -Werten entsprechenden Kanäle eingezählt. Jede Verteilungskurve der Blasen kann damit maximal durch 400 Meßpunkte auf einem Sichtgerät dargestellt werden. Nach Versuchsende gibt der Zähler die gespeicherte Verteilungskurve an den Tischrechner Typ Diehl Combित्रon S aus, der entweder die Meßwerte direkt ausdrückt oder eine Meßwertumformung durchführt. Alternativ hätte man einen Prozeßrechner anstelle des Vielkanalanalysators oder einen Lochstreifenstanzer für die anschließende Auswertung auf einen Großrechner anstatt des Tischrechners anschließen können.

Der zur Umrechnung der Δt -Werte auf Blasenvolumina benötigte Proportionalitätsfaktor wird aus Meßwerten der Trennapparatur berechnet. Dazu wird im Steigrohr das gesamte während eines Versuches durchgesetzte Blasenvolumen gemessen und durch die Summe aller Blasen geteilt, um das mittlere Blasenvolumen zu erhalten. Da auch der Mittelwert der Verteilungskurve im Analysator ermittelt werden kann, wird aus dem mittleren Blasenvolumen und dem entsprechenden Kanal der Proportionalitätsfaktor berechnet (Auswertung der Versuche siehe Anhang III).

Zur Messung der Verteilungskurve genügte eine Versuchszeit von wenigen Minuten. Pro Minute wurden etwa 5000 Blasen eingezählt.

Unabhängig von dieser Entwicklung der Meßmethode wurde parallel dazu von Todtenhaupt ein analoges Meßverfahren zur

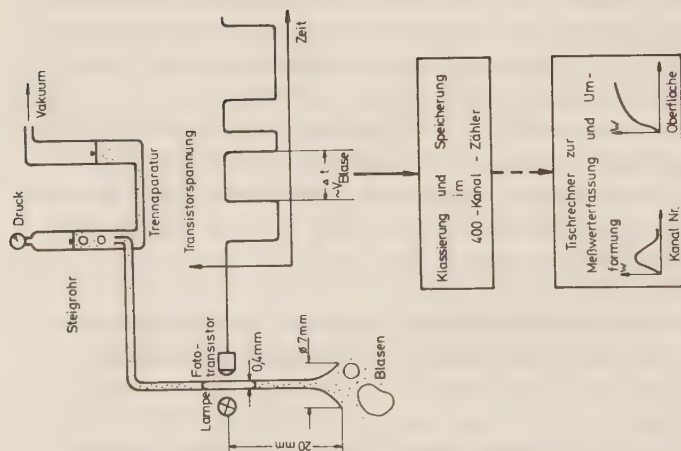


Abb. 4.1 Apparat zur Messung der Blasen-
größenverteilung

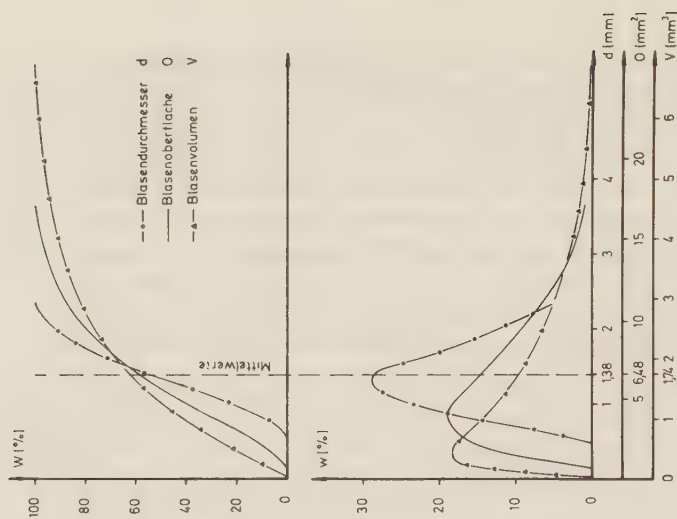


Abb. 4.2 Summen- und Verteilungskurven von
Blasen in der 1 l WEDAG-Laborzelle

Bestimmung von Blasengrößenverteilungen publiziert [2]. Unterschiede in beiden Entwicklungen sind, daß Todtenhaupt mit einem Impulshöhenanalysator arbeitete, so daß bei seinem Verfahren zusätzlich eine mit Fehlern behaftete Integration und eine Analog-Digital-Umwandlung durchgeführt werden mußte. Außerdem hat Todtenhaupt seine Apparatur mit Blasen, die ein berechenbares Volumen und ein geringes Verteilungsspektrum hatten, außerhalb des Objekts geeicht, in dem die Blasengrößen gemessen werden sollten. Da diese Eichung bei der Messung von Blasengrößen im Trüben wegen der nicht leicht konstant zu haltenden Trübedichte, die die Reibung und somit die Geschwindigkeit der durchgesaugten Blasen in der Kapillare beeinflusst, problematisch ist, wurde in Abb. 4.1 der zur Umrechnung der Δt -Werte auf Blasenvolumina benötigte Proportionalitätsfaktor aus Meßwerten der Trennapparatur berechnet.

4.2 Summen- und Verteilungskurven

In Abb. 4.2 sind typische Summen- und Verteilungskurven der Blasen aufgetragen, die in einer 11-WEDAG-Laborzelle mit Meggener Mittelprodukt gemessen wurden. Während die Verteilungskurve der Blasenvolumina direkt erfaßt wurde, sind die Summen- und Verteilungskurven der Blasenoberflächen und Blasendurchmesser unter Annahme von kugeligen Blasen berechnet worden. Die Wahl der Maßstäbe erfolgt so, daß die Mittelwerte der Kurven auf einen Punkt fielen. Die Mittelwerte für Durchmesser, Oberfläche und Volumen sind aus den Verteilungskurven berechnet worden.

Die Wendepunkte in den Summenkurven bezeichnen in den Verteilungskurven Maxima, die in der Regel links vom Mittelwert liegen. Die Verteilungskurve der Volumina hat die größte Schiefe, die Schiefe der Oberflächen- und der Durchmesser-Verteilung ist geringer. Eine Gaußsche Verteilungs-

kurve kann im allgemeinen für keine der Darstellungsarten erwartet werden.

Für die Untersuchungen ist es aus zwei Gründen interessant, die Verteilungskurve der Blasenoberflächen zu kennen. Erstens wird durch das Einrühren der Blasen nicht etwa Volumenarbeit, sondern Oberflächenarbeit geleistet und zweitens soll aus der mittleren Blasenoberfläche O_m die Berechnung des Grenzflächendurchsatzes λ nach Gleichung (4.2) erfolgen.

4.3 Messungen in einer WEDAG-Laborzelle

Die Versuche wurden in einer 1l-WEDAG-Laborzelle mit der im Meggener Flotationsbetrieb, Aufgabe Zn-Mittelproduktion, konditionierten Trübe durchgeführt. Die Zellenparameter wurden sukzessiv variiert, wobei von den Einstellungen

Rührerdrehzahl	2000 min ⁻¹
Paddelschläge	20 min ⁻¹
Zulauftrübedurchsatz	1 l/min
Luftdurchsatz	voll

ausgegangen wurde.

4.3.1 Einfluß der Zellenparameter

In der ersten Versuchsreihe mit Meggener Mittelprodukt wurden die Einstellungen der 1l-WEDAG-Laborzelle verändert. In Abb. 4.3 sind die Summenkurven der Blasenoberflächen in Abhängigkeit von der Flotationsdauer aufgetragen. Jede Summenkurve ist für diese Versuchsreihe durch 100 Meßpunkte im Vielkanalzähler wiedergegeben. Die geringe Streuung der Kurven untereinander läßt qualitativ erwarten, daß der Einfluß der Flotationsdauer auf die

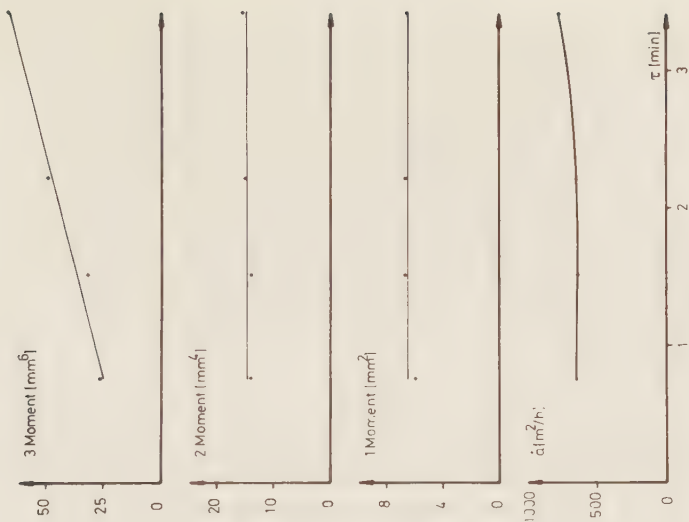


Abb. 4.4 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzflächendurchsatz als Funktion der Flotationsdauer

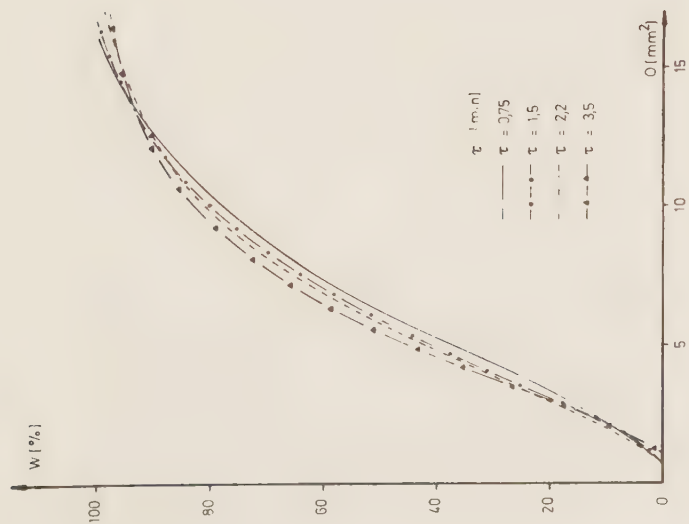


Abb. 4.3 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Flotationsdauer

Blasenoberflächenverteilung gering ist. Die aus den Summenkurven entwickelten Verteilungskurven würden ein flaches Maximum bei 5 mm^2 Blasenoberfläche ergeben. Der fast horizontale Verlauf der Steigungen der Summenkurven bei $W = 100\%$ zeigt, daß ein ausreichend breites Blasenoberflächenspektrum nach oben hin erfaßt wurde. Nach unten hin ist das Blasenspektrum ebenfalls gut erfaßt worden, denn eine Umrechnung der kleinsten gemessenen Oberfläche ergibt einen Durchmesser von $0,49 \text{ mm}$, der oberhalb des Kapillarenquerschnitts der Meßsonde liegt.

Das qualitative Verhalten der Blasenoberflächenverteilung in Abhängigkeit von der Flotationsdauer wird durch die Momente der Verteilungskurve charakterisiert. So entspricht dem 1. Moment der Verteilungskurven der Mittelwert und dem 2. Moment das Quadrat der Varianz. Weiter ist noch das 3. Moment interessant, das die Schiefe der Verteilungskurve angibt. Die Abb. 4.4 zeigt, daß Mittelwert und Varianz der Blasenoberflächen unabhängig von der Flotationsdauer sind, während die Schiefe der Verteilung mit größerer Flotationsdauer zunimmt. Während sich also das Maximum der Blasengrößenverteilung in Richtung auf kleineren Durchmesser verschiebt, bleibt der hier interessierende Grenzflächendurchsatz λ konstant. Lediglich gegen hohe Flotationszeiten hin nimmt λ etwas zu, weil dann die Luftaufnahme der Zelle ansteigt.

Als nächster Zellenparameter wurde die Anzahl der Paddelschläge variiert, wodurch sich die Verweilzeit des Schaumes auf der Trübe verändert. In Abb. 4.5 sind die Summenkurven und in Abb. 4.6 die Momente und der Grenzflächendurchsatz aufgetragen. Die mittlere Blasenoberfläche nimmt mit steigender Paddeldrehzahl - also bei fallender Verweilzeit des Schaums - leicht ab, während der Grenzflächendurchsatz entsprechend ansteigt. Eine Zunahme des Grenzflächendurchsatzes muß aber nach den Modellvorstel-

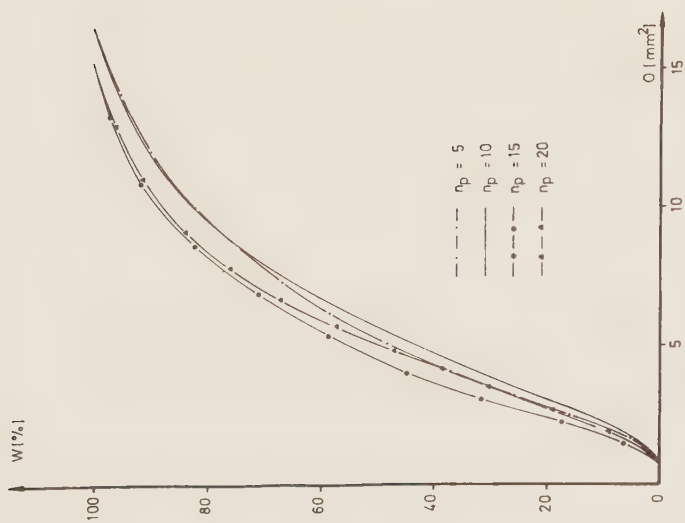


Abb. 4.5 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Anzahl der Paddelschläge

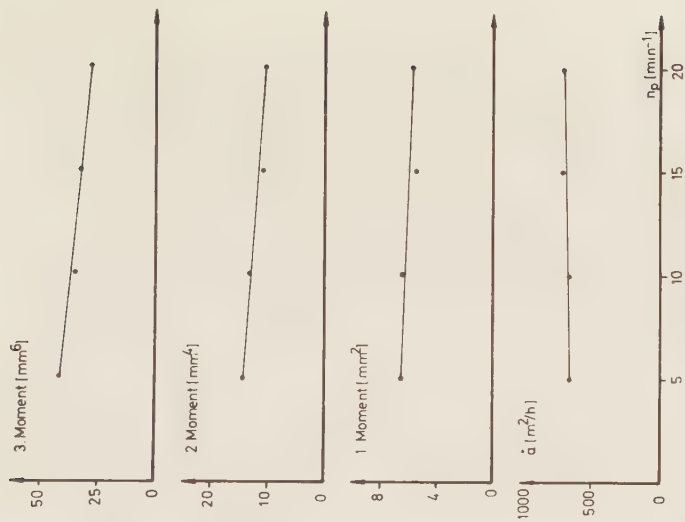


Abb. 4.6 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion der Anzahl der Paddelschläge

lungen im Abschnitt 3 eine Erhöhung der Flotationsgeschwindigkeit bewirken. Entsprechende Versuche wurden in Lenglers Dissertation [1, Abb. 3.12] durchgeführt: Im Bereich von 10 - 20 Paddelschlägen pro Minute erhöht sich der Grenzflächendurchsatz um ca. 4%, während der Feststoffaustrag um 3% zunimmt. Innerhalb der Meßgenauigkeit kann also ein etwa proportionales Verhalten des Grenzflächendurchsatzes zur Flotationsgeschwindigkeit des Feststoffs festgestellt werden, wie dies im Modell vorausgesetzt wurde.

In Abb. 4.7 sind die Summenkurven und in Abb. 4.8 ist die Abhängigkeit der mittleren Blasenoberfläche (entsprechend dem 1. Moment) vom Luftdurchsatz der Zelle aufgetragen. Dazu wurde bei den Messungen bei einer konstanten Drehzahl des Rührers von 2000 min^{-1} die Luftzufuhr verschiedenen stark gedrosselt. Die mittlere Blasenoberfläche nimmt mit steigender Belüftung nur leicht ab, und der Grenzflächendurchsatz nimmt linear mit der Belüftung zu. Das bedeutet, daß der Rührer das erhöhte Luftangebot zur Erzeugung einer größeren Blasenanzahl und in sehr geringem Maße zur Erzeugung kleinerer Luftblasen verwendet. Der Grenzflächendurchsatz kann linear auf Null extrapoliert werden, was eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen ist. Daraus ist für die Flotationsgeschwindigkeit zu erwarten, daß sie bei steigender Belüftung proportional zum Luftdurchsatz zunimmt, wenn der Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$ als einzige Variable betrachtet wird.

In Lenglers Dissertation [1, S. 23] muß aufgrund dieser Messung der alternativ genannte Mechanismus für die lineare Abhängigkeit des Grenzflächendurchsatzes vom Luftdurchsatz in Gleichung (2.25c) und nicht die Abhängigkeit

$$\dot{a} \sim g^{2/3}$$

von Gleichung (2.25a) eingesetzt werden.

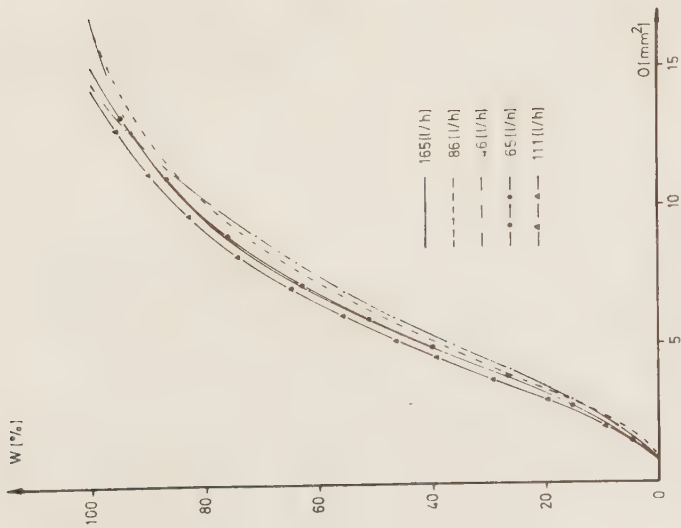


Abb. 4.7 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion des Luftdurchsatzes

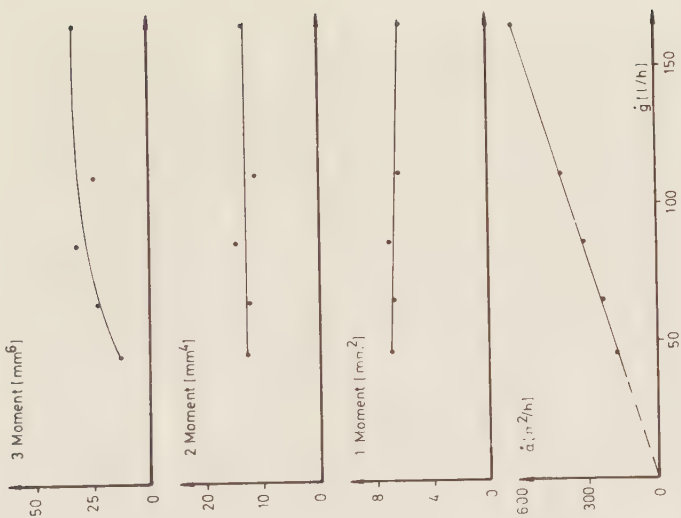


Abb. 4.8 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion des Luftdurchsatzes

In Abb. 4.9 sind die Summenkurven und in Abb. 4.10 ist die Abhängigkeit der Blasenoberfläche von der Rührerdrehzahl aufgetragen. Das 1. Moment der Verteilungskurven für verschiedene Rührerdrehzahlen ist fast unabhängig von der Rührerdrehzahl. Dagegen nimmt der Grenzflächendurchsatz bei dem selbstansaugenden Rührer linear mit der Drehzahl zu. Steigende Rührerdrehzahl verkleinert also nicht die mittlere Blasenoberfläche, sondern vergrößert die Blasenanzahl genau wie bei der Variation des Luftdurchsatzes durch Drosselung. Daraus ist für die Flotationsgeschwindigkeit zu erwarten, daß sie mit der Rührerdrehzahl linear ansteigt. Messungen haben dagegen ergeben [1, Abb. 3.5 und 3.13], daß die Flotationsgeschwindigkeit bei höheren Drehzahlen weit weniger als proportional ansteigt. Der Grund dafür dürfte sein, daß mit der Rührerdrehzahl auch die Turbulenz und somit die Abreißkräfte in der Zelle zunehmen entsprechend einem größeren b_2 bzw. b_2^* in den Gleichungen (3.2) und (3.18a).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine Variation der oben genannten Zellenparameter die Oberfläche der Blasen nur unwesentlich beeinflusst, dagegen sehr stark die Blasenanzahl und somit den Grenzflächendurchsatz.

4.3.2 Einfluß der Reagenzien

In einer zweiten Versuchsreihe sind die Reagenzienmengen bei der Konditionierung eines Meggener Flotationsprodukts verändert und der Einfluß auf die Blasengröße gemessen worden. Im ersten Versuch* wurde die Trübedichte durch Wasserzugabe verändert, so daß alle Reagenzien und Feststoffkonzentrationen proportional verringert wurden. Die Summenkurven der Blasengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Trübedichte vermitteln in Abb. 4.11 den qualitativen Eindruck, daß der Einfluß der Verdünnung groß ist.

*) Probenahme vom fertig konditionierten Zn-Mittelprodukt

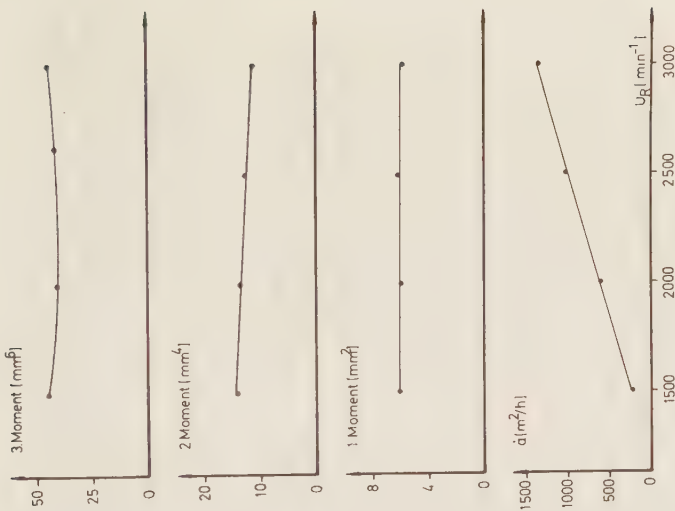


Abb. 4.10 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzflächendurchsatz als Funktion der Rührerdrehzahl

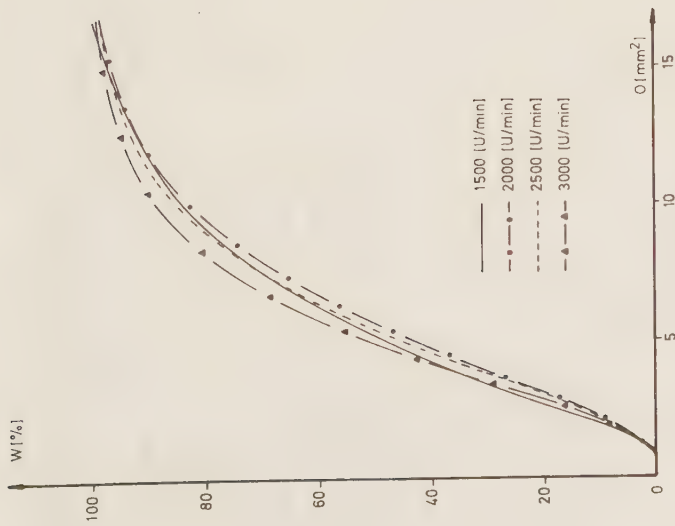


Abb. 4.9 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Rührerdrehzahl

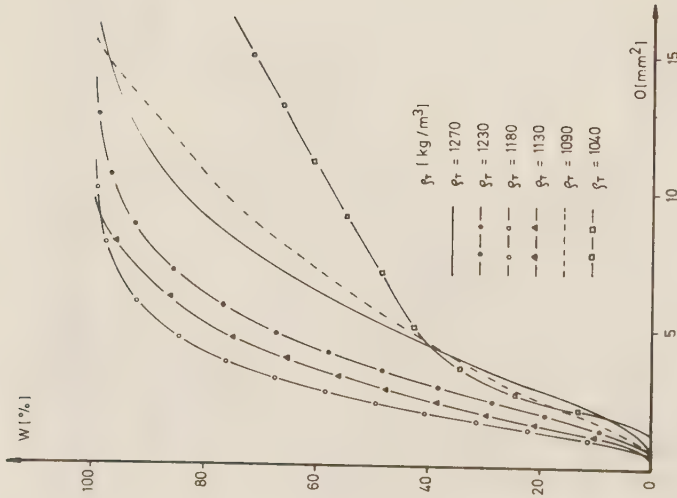


Abb. 4.11 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Trübedichte

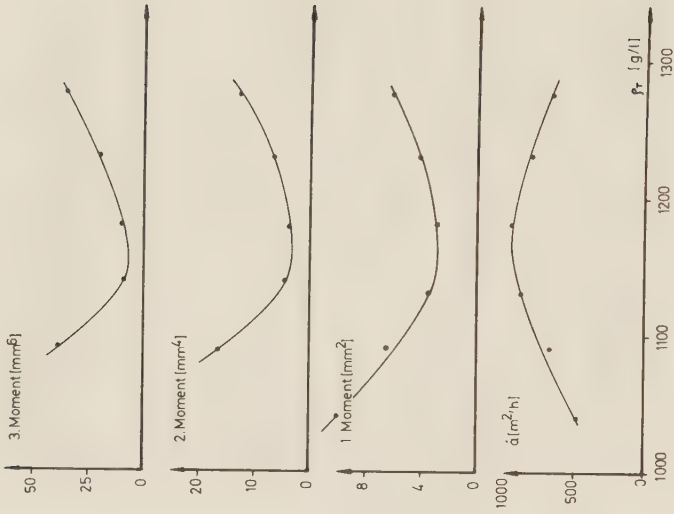


Abb. 4.12 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion der Trübedichte

Tatsächlich nimmt die Blasengröße (Abb. 4.12) bei kleinen Verdünnungen ab und steigt bei einer Verdünnung auf weniger als 1170 g/l wieder an. Der Grenzflächendurchsatz verhält sich umgekehrt zum 1. Moment, da die Belüftung der Zelle konstant bleibt. Für die Flotationsgeschwindigkeit kann danach erwartet werden, daß sie bei einer Verdünnung durch ein relatives Maximum geht, wie es auch in [1, Abb. 3.6 und 3.7] gemessen wurde. Für eine absolute Aussage muß auch die Verringerung der Feststoffkonzentration mit fortschreitender Verdünnung berücksichtigt werden.

Weiter wurden die Kalkkonzentration, die Konzentration an Kupfersulfat, Kaliumamylxanthat und Flotol variiert. Während Kalk in den Abb. 4.13 und 4.14 und Kupfersulfat in den Abb. 4.15 und 4.16 einen vernachlässigbaren Einfluß hat, hat Kaliumamylxanthat in den Abb. 4.17 und 4.18 einen geringen, aber Flotol in den Abb. 4.19 und 4.20 einen beträchtlichen Einfluß auf die Blasengrößenverteilung und den Grenzflächendurchsatz. Die Proben wurden vor der betreffenden Reagenzienzugabe dem Betrieb entnommen mit Ausnahme von Flotol, das der fertig kond. Trübe zugesetzt wurde.

4.4 Messungen in technischen Flotationszellen

4.4.1 Technische Zelle mit Eigenbelüftung

In Abb. 4.21 oben sind durch die Zahlen 1 bis 5 die Meßstellen in der Zelle mit Eigenbelüftung der Zn-Nachreinigung gekennzeichnet und unten sind die entsprechenden Summenkurven dargestellt. Aus dem 1. Moment der Tabelle 4.1 ist ersichtlich, daß im Gegensatz zur technischen Zelle mit Fremdbelüftung in Abschnitt 4.4.2 keine so ausgeprägte Koaleszenz in der Zelle mit Eigenbelüftung stattfindet, was wohl in der niedrigeren Bauart der Zelle und eventuell kleineren Gasdurchsatz begründet sein dürfte. Die mittlere Blasenoberfläche an der Meßstelle 3 liegt etwas über derjenigen der Laborzelle.

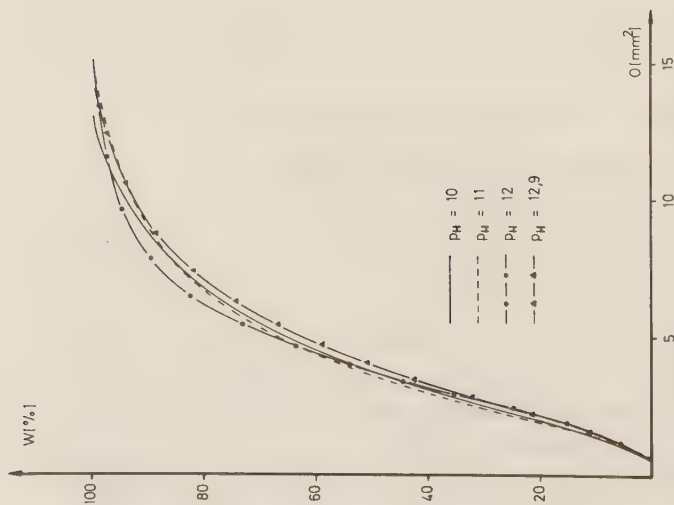


Abb. 4.13 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Kalkkonzentration

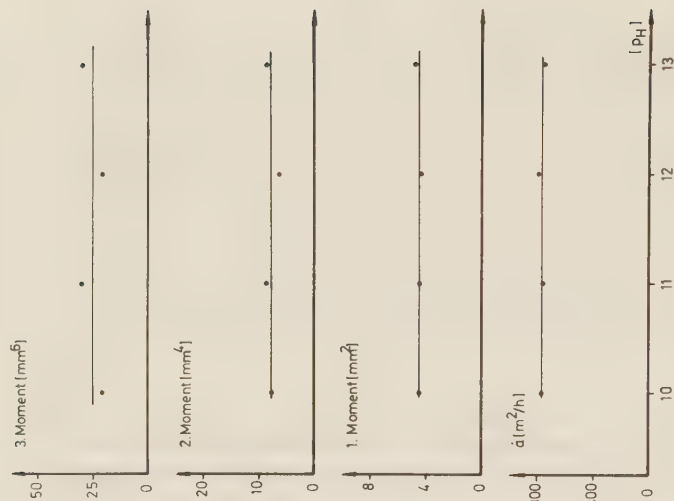


Abb. 4.14 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion der Kalkkonzentration

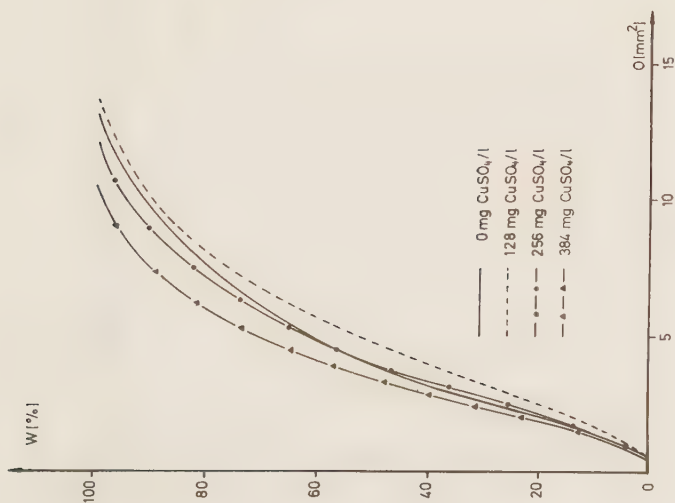


Abb. 4.15 Summenkurven der Blasenoberflächenverteilung als Funktion der Kupfersulfatkonzentration

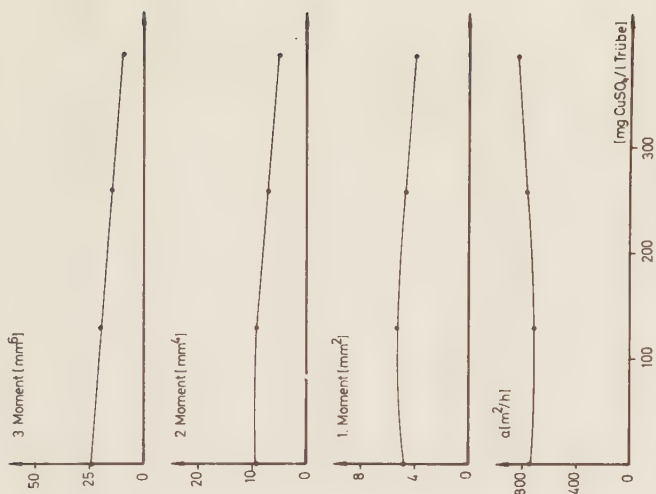


Abb. 4.16 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion der Kupfersulfatkonzentration

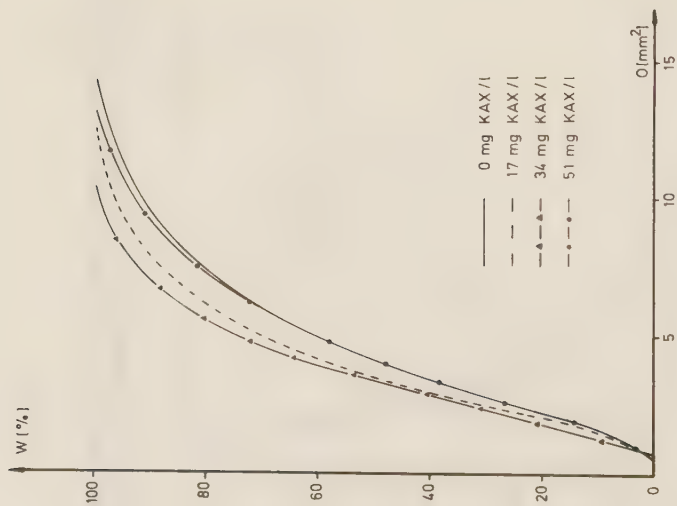


Abb. 4.17 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Kaliumamylxanthat-Konzentration

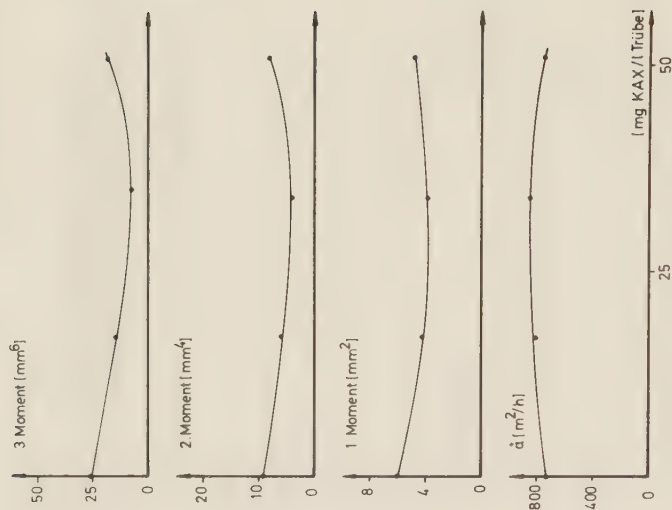


Abb. 4.18 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzfächendurchsatz als Funktion der Kaliumamylxanthat-Konzentration

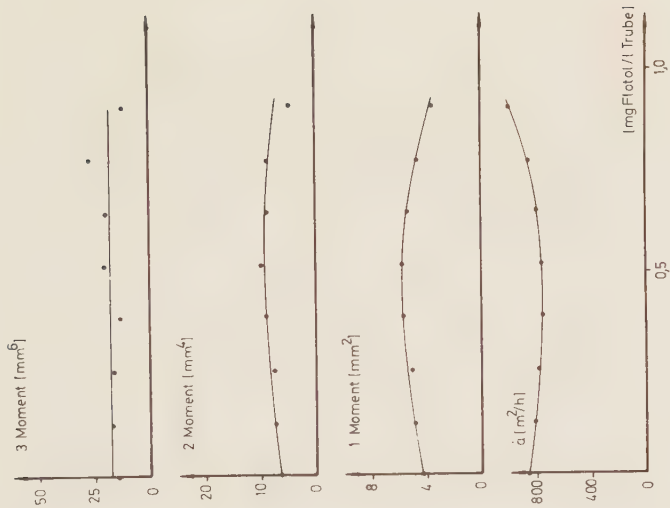


Abb. 4.20 Momente der Blasenoberflächenverteilung und Grenzflächendurchsatz als Funktion der Flotolkonzentration

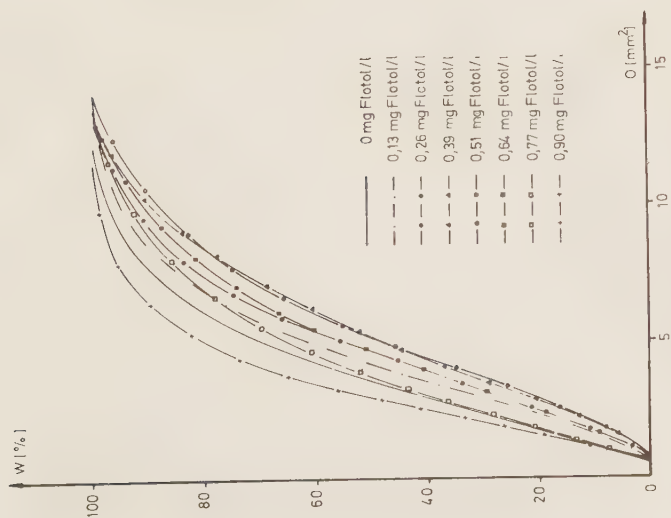


Abb. 4.19 Summenkurven der Blasenoberflächen als Funktion der Flotolkonzentration

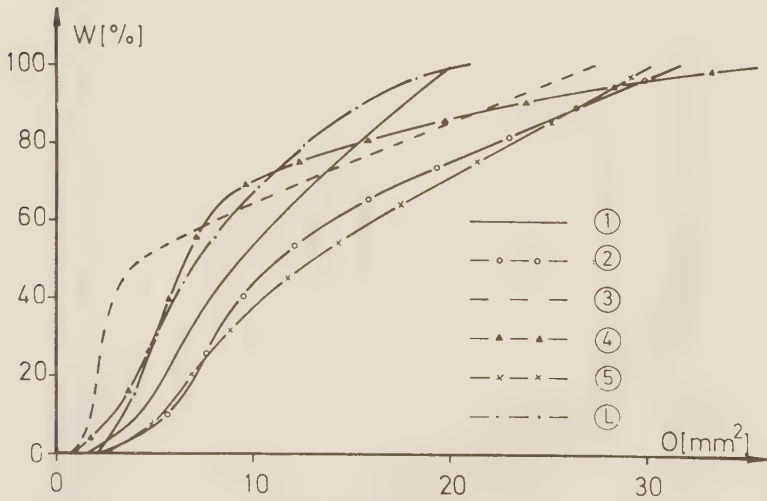
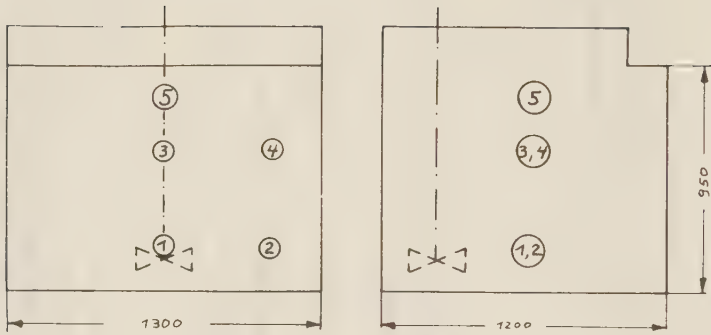


Abb. 4.21 Lage der Meßstellen in einer technischen Zelle mit Eigenbelüftung und entsprechende Summenkurven der Blasenoberflächen

Tabelle 4.I

Meß- stelle	1. M. [mm ²]	2. M. [mm ⁴]	3. M. [mm ⁶]
1	10,01	28,1	34,1
2	13,93	63,5	329,0
3	8,79	64,8	436,9
4	10,07	65,4	812,9
5	14,64	60,2	156,1
Laborzelle	8,36	23,9	81,3

Die Steigungen der Summenkurven bei $W = 100\%$ geben jedoch an, daß das Spektrum der Blasengrößen nach oben hin nicht genügend weit erfaßt wurde.

4.4.2 Technische Zelle mit Fremdbelüftung

In Abb. 4.22 oben ist durch die Zahlen 1 bis 6 die Lage der Meßstellen in einer 3,86 m³ Zelle mit Fremdbelüftung (letzte Stufe der Zn-Nachreinigung in der "Neuen Sala Zelle 1" der Flotationsanlage Meggen) gekennzeichnet, und unten sind die entsprechenden Summenkurven der Blasenoberflächen aufgetragen. Die Summenkurve 1 nahe am Rührwerk zeigt einen sprungförmigen Verlauf, dem mehrere Peaks in der Verteilungskurve entsprechen. Die anderen Kurven haben dagegen einen glatten Verlauf und nur einen Peak in der Verteilungskurve mit Ausnahme der Kurve 3, die zwei Peaks aufweist. Die Tendenz der Kurven läßt aus zwei Gründen auf eine Koaleszenz der Blasen während des Aufstiegs schließen: erstens glätten sich die Summenkurven und zweitens nehmen die maximalen Blasengrößen zu. Diese Tendenz ist in der Tabelle 4.II quantitativ zusammengefaßt. Das mittlere Blasenvolumen (Spalte 2) nimmt über die Zellenhöhe zu. Korrigiert man das Verhältnis des mittleren

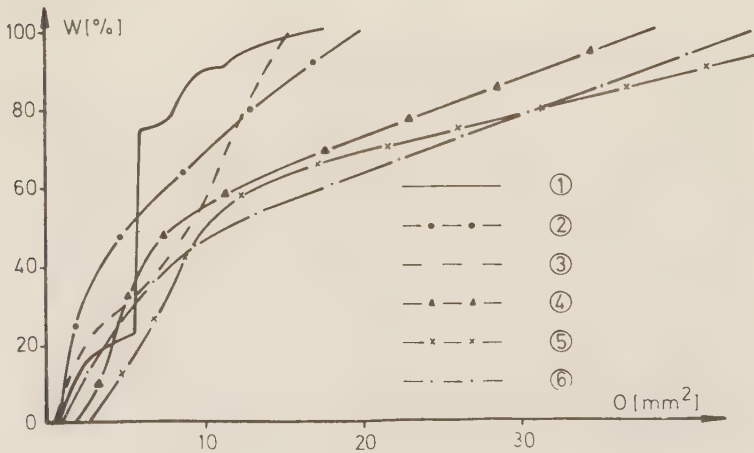
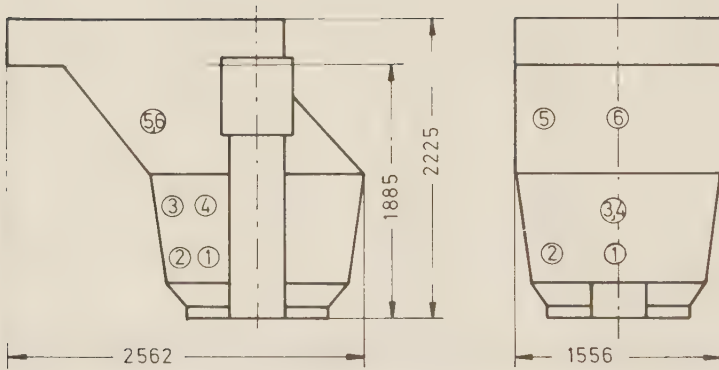


Abb. 4.22 Lage der Meßstellen in einer technischen Zelle mit Fremdbelüftung und entsprechende Summenkurven der Blasenoberflächen

Blasenvolumens an den Meßstellen 5 und 6 zur Meßstelle 1 in bezug auf die Expansion durch Abnahme des statischen Druckes (vgl. Spalte 3 der Tabelle 4.II, in der die mittleren Blasenvolumina, auf Atmosphärendruck bezogen, ausgedruckt sind), so ergibt sich eine Koaleszenzzahl von 4,5. Im Mittel vereinigen sich also beim Aufstieg der Blasen in der technischen Zelle etwa 4,5 Blasen zu einer einzigen großen Blase. Der Grenzflächendurchsatz (vgl. Spalte 4 der Tabelle 4.II) nimmt dadurch um 53% ab. Weiter sind in der Tabelle 4.II noch die Momente der Verteilungskurven wiedergegeben, die deren inhomogenen Charakter kennzeichnen. Nur die Meßstellen 5 und 6 haben etwa gleiche Kennzahlen, was für eine gewisse Homogenität der Blasenverteilung nahe der Oberfläche spricht.

Wenn in der technischen Zelle und in der Laborzelle der Rückfall aus dem Schaum vernachlässigbar ist und in der allgemeinen Gleichung (3.19) der Flotationsgeschwindigkeit

$$r = \dot{a} h c_b t$$

die Maximalbeladung h , die Konzentration des Wertstoffs an der Blasenoberfläche c_b und der Bedeckungsgrad t von beiden Zellentypen unabhängig ist, dann kann allein der Grenzflächendurchsatz $\dot{a}$ zur Umrechnung der Flotationsgeschwindigkeiten herangezogen werden. Das Verhältnis der Grenzflächendurchsätze der technischen Zelle $\dot{a}_T$ zur Laborzelle $\dot{a}_L$ in Spalte 5 der Tabelle 4.II gibt den Umrechnungsfaktor der Flotationsgeschwindigkeiten wieder. Ein Vergleich zeigt, daß der auf physikalischer Grundlage gefundene Umrechnungsfaktor an der Meßstelle 1 dem empirischen Umrechnungswert der Flotationsgeschwindigkeiten von 965 (Verhältnis der Zellenvolumina geteilt durch 4) etwa entspricht. Dagegen würde nach den Umrechnungsfaktoren an den Meßstellen 2 bis 6 geringere Flotationsgeschwindigkeiten berechnet werden, als nach der empiri-

schen Umrechnung erwartet werden kann. Das kann folgende Ursachen haben:

- a) Die Konzentration des Wertstoffs an der Blasenoberfläche c_b kann in der technischen Zelle höher sein, da wegen der größeren Bauhöhe der technischen Zelle und Koaleszenz der Blasen beim Aufsteigen eine größere Reinheit des Konzentrats erzielt werden kann. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß besonders diese technische Zelle wegen ihres guten selektiven Ausbringens bekannt ist.
- b) Der Bedeckungsgrad t , der das Verhältnis der mit Feststoff bedeckten Grenzfläche $\hat{a}_b$ zur gesamten Blasenoberfläche $\hat{a}$ ist, kann mit zunehmender Entfernung vom Rührer größer werden, da die Turbulenz abnimmt und somit die Abreißkräfte (b_2^* und k^* in den Gleichungen (3.18a) und (3.20)) kleiner werden.
- c) Die Maximalbeladung h , die nach Gleichung (3.5b) der Schichtdicke d_s proportional ist, kann in der technischen Zelle größer sein, wenn - wegen des eventuell größeren Bedeckungsgrads - die Bedeckung der Blasenoberfläche mit Feststoffpartikeln dichter oder/und sich mehrere Partikelschichten überlagern.

Die genannten Ursachen, die die Umrechnung der Flotationsgeschwindigkeit der technischen Flotationszelle aus Laborversuchen beeinflussen können, sollen in weiteren Versuchsreihen in der Flotationsanlage Meggen näher untersucht werden.

Zusätzlich wird die Flotationskinetik noch durch den schon bekannten und auf dem Oszillographen während der Blasengrößenmessung in der technischen Zelle beobachteten Effekt beeinflusst, daß Blasenagglomerate - bestehend aus bis zu 5 Blasen - auftraten. Diese Blasen waren offen-

bar an den Partikeloberflächen aneinander gekettet und koaleszierten nicht. Dieser Agglomerationsgrad ist abhängig von der Verweilzeit der Blasen in der Zelle, vom Gasdurchsatz und von der bedeckten Grenzfläche $\dot{a}_b$; sein Einfluß auf die Flotationsgeschwindigkeit soll ebenfalls näher untersucht werden.

Besonders auffallend sind an der Summenkurve in Abb. 4.22 die auftretenden Sprünge. Daher wurde in Abb. 4.23 die Summenkurve in einem anderen Maßstab mit der dazugehörigen Verteilungskurve der Blasenoberflächen gezeichnet. Diese zeigt deutlich, daß das Rührwerk bevorzugt ganz definierte Blasengrößen erzeugt. Bemerkenswert ist weiterhin noch, daß die Peaks etwa den gleichen Abstand voneinander haben. Außerdem sind in dieser Abbildung noch die Summen- und Verteilungskurven der Parallelmessung mit der WEDAG-Laborzelle aufgetragen. Deren Verteilungskurve zeigt einen schwach ausgeprägten Peak bei kleinen Blasenoberflächen und nimmt dann stetig ab. Trotz des ungleichen Verlaufs der beiden Verteilungskurven sind die mittleren Blasenoberflächen bei beiden Zellentypen von gleicher Größenordnung (vgl. Spalte 6 der Tabelle 4.I). Die Rührer bewirken also andere Verteilungskurven, die mittleren Blasenoberflächen sind jedoch ungefähr gleich.

Tabelle 4.II

Meß- stelle	V_{meff} [mm ³]	V_{mn} [mm ³]	$\dot{a}$ [m ² /h]	$\dot{a}_T/\dot{a}_L$	1. M. [mm ²]	2. M. [mm ⁴]	3. M. [mm ⁶]
1	1,61	1,91	128500	910	6,25	10,6	38,0
2	2,27	2,68	106200	755	7,27	33,7	131,5
3	2,52	2,75	108500	770	8,25	22,4	-26,7
4	5,81	6,34	78100	550	13,70	117,0	1119,4
5	8,48	8,70	68500	485	17,50	204,9	3179,2
6	8,42	8,64	68200	484	17,31	200,2	1894,4
Labor- zelle	2,42	2,40	141	-	7,74	35,4	150,3

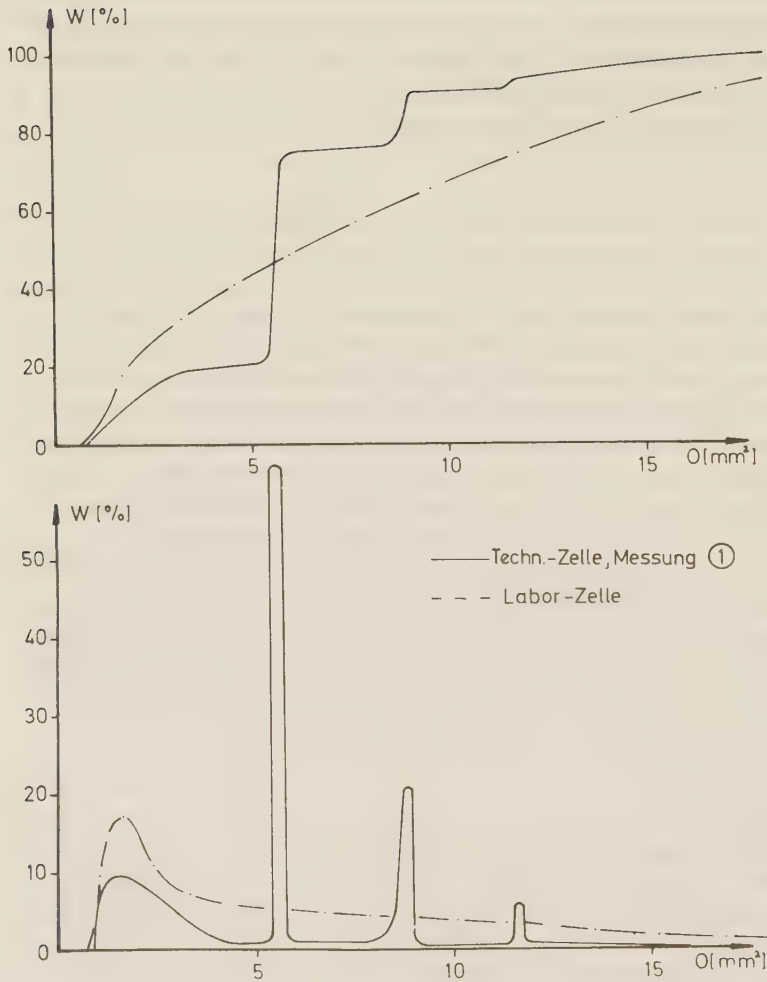


Abb. 4.23 Summen- und Verteilungskurven der Blasenoberflächen in einer technischen Zelle mit Fremdbelüftung und in einer 1l WEDAG-Laborzelle

4.5 Zusammenfassung

Der Einfluß der Zellenparameter und einiger Reagenzien auf die Blasengrößenverteilung wurde in einer 1l WEDAG-Laborzelle untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Betriebsparameter der Zelle einen unwesentlichen Einfluß auf die mittlere Blasenoberfläche haben, sich dagegen stark auf die Blasenanzahl und somit den Grenzflächendurchsatz auswirken. Außerdem haben die Reagenzien Flo-tol und Kaliumamylxanthat einen entscheidenden Einfluß auf die Blasengrößenverteilung und somit auf den Grenzflächendurchsatz. In einer technischen Zelle mit Fremdbelüftung wurde nahe am Rührer die gleiche mittlere Blasenoberfläche wie in der Laborzelle gemessen, doch wurde eine starke Koaleszenz der Blasen beim Aufstieg in der Zelle festgestellt. Eine so ausgeprägte Koaleszenz in einer technischen Zelle mit Eigenbelüftung und niedrigeren Bauweise konnte dagegen nicht festgestellt werden.

5. Schluß und Ausblick

Allgemein anwendbar bei der Simulierung und Optimierung verfahrenstechnischer Anlagen sind die entwickelten Methoden der Bilanzierung auf der Grundlage von mathematischen Modellen oder von Meßwerten. Speziell zur Simulierung und Optimierung von Flotationskaskaden sind Modelle vorhanden, die die Einflüsse der Behinderung der Flotation durch Bedeckung der Blasen mit Feststoffpartikel [1], [35] und der uneinheitlichen Hydrophobie der Partikel berücksichtigen. Die Vorausberechnung von Vorflotationen auf der Basis von Laborversuchen erscheint damit möglich zu sein. Zur Simulierung von Rückführungen müßte die Anwendbarkeit der vorhandenen Modelle untersucht und eventuell erweitert werden, so daß z.B. die Flotationsgeschwindigkeit aus dem Gemisch zweier Trüben oder der Einfluß der Trübedichte und der Reagenzien erfaßt werden kann.

Die Messung der Verteilungskurve der Blasenoberflächen und des Grenzflächendurchsatzes gibt nähere Einblicke in die Flotationskinetik und in das Verhalten von Flotationszellen. Besonders für die Simulierung von Flotationsanlagen sollte die Umrechnung der Flotationsgeschwindigkeiten in der Labor- und technischen Zelle über den Grenzflächendurchsatz weiter untersucht werden, damit man unabhängig von empirischen Umrechnungsfaktoren wird.

Anhang I: Programm MATRIX zum Ordnen von Gleichungssystemen bei sequentieller Lösung

Das Ziel dieses Programms ist es, Gleichungssysteme, bestehend aus N Gleichungen und N Variablen, so zu ordnen, daß die Lösung sequentiell mit einer minimalen Anzahl von Variablen durchzuführen ist. In der vorgegebenen Dimensionierung können N = 50 Gleichungen und durch die Änderung des Zahlenfeldes K(50, 50) auf K(162, 162) insgesamt 162 Gleichungen geordnet werden.

Dieses Programm wurde der Literatur [11], [12] entnommen und auf USASI-Fortran umgeschrieben, wobei Programmierfehler der Originalliteratur beseitigt wurden.

Eingabe:

Parameterkarte:

Spalte	Format	Bedeutung
1 - 3	I3	Anzahl der Gleichungen

Erster Satz Datenkarten:

1 - 3,	20 (I3,1X)	Nacheinander werden eine Gleichung und
5 - 7,		eine darin enthaltene Variable einge-
9 - 11,		geben, die durch Nummern gekennzeichnet
.....		sind. Z.B. kann in die Spalte 1 - 3
		eine Gleichungsnummer und in Spalte
		5 - 7 eine Variablennummer gesetzt wer-
		den. In Spalte 9 - 11 kann die gleiche
		oder eine andere Gleichungsnummer mit
		einer darin enthaltenen Variablen ge-
		schrieben werden. In der letzten Karte
		müssen mindestens zwei Leerfelder vor-
		handen sein.

Zweiter Satz Datenkarten:

1 - 3,	20 (I3,1X)	Diejenigen Variablen werden eingelesen,
--------	------------	---

5 - 7,	nach denen bestimmte Gleichungen nicht
9 - 11,	aufgelöst werden sollen. Das Einlesen
.....	geschieht wie im ersten Satz Datenkarten.
	Wenn keine derartigen Variablen
	vorhanden sind, dann ist eine Leerkarte
	vorzusehen.

Dritter Satz Datenkarten:

1 - 3, 20 (I3,1X)	Diejenigen Variablen werden eingelesen,
5 - 7,	die nicht als unabhängige Variablen
9 - 11,	(diese erscheinen in der Gesamtmatrix
.....	in Abb. 2.4 bestehend aus der Knoten-
	matrix in Abb. 2.2 und Umlaufmatrix
	[29] für die mathematischen Modelle
	der Knoten oberhalb der Diagonalen
	und kennzeichnen Schnittstellen) ge-
	wählt werden sollen. Die Variablennum-
	mern werden nacheinander in die Felder
	1 - 3, 5 - 7 usw. eingelesen. Das Ein-
	lesen wird durch ein Leerfeld beendet.
	Wenn keine derartige Variable vorhan-
	den ist, dann ist eine Leerkarte vor-
	zusehen.

Ausgabe:

Das Programm MATRIX gibt die geordnete Gesamtmatrix aus. Wenn mehr als 112 Gleichungen vorhanden sind, werden nur 112 Spalten der Gesamtmatrix auf jeder Seite ausgedruckt (OUTPUT MATRIX (1,1)). Die fehlenden Spalten werden durch die folgenden Ausdrücke (OUTPUT MATRIX (1,2) usw.) ergänzt (siehe dazu Abschnitt 2.2.2.1).

Wenn mehr Gleichungen als Variable vorhanden sind, findet das Programm keine Lösung und druckt eine Liste der Gleichungsnummern. Wenn dagegen weniger Gleichungen als Variable vorhanden sind, wird das Gleichungssystem bearbeitet.

```

C****
C****      PROGRAM MATPIX FOR DECOMPOSITION OF LARGE SCALE SYSTEMS
C****
C****      THE OBJECTIVE OF THE PROGRAM IS TO ARRANGE IN PRESENCE
C****      ORDER FOR SOLUTION A SYSTEM OF N EQUATIONS AND
C****      N VARIABLES.
C**** *
      DIMENSION      IND(162),JND(162),ISTOR(665),IOUTST(162),INZ(
110),JNZ(20)
      DIMENSION K(50,50)
      COMMON IND,JND,N,NPO,K,IOUTST
      COMMON /A/ Istor, IL
      COMMON /L/ LOOP(162,11)
      COMMON /T/ LI(20), IO(20)
      COMMON/N/ KSTOR(665),IKJ
      DIMENSIONIIND(162), JJND(162)
1 READ (00,5)N
  NPO = 1+1
5 FORMAT(I3,I17)
  NPT = 1 + 2
  NP3=N+3
  DO 10 I = 1,N
    IND(I) = I
    IOUTST(I) = 0
    JND(I) = I
    DO10 J = 1,N
10  K(I,J) = 0
    IL = 0
40 READ (00,50) (INZ(L),JNZ(L),L = 1,10)
50 FORMAT(20(I3,1X))
  DO 6 L = 1,10
    IF(INZ(L).EQ.0) GO TO 70
    I = INZ(L)
    J = JNZ(L)
    K(I,J) = 1
    IL = IL + 1
    Istor(IL) = 1000*I + J
60 CONTINUE
  GO TO 40
70 DO 80 I = 1,IL
  DO80 J=I,IL
    IF(Istor(I).LE.Istor(J))GO TO 80
    KDUM = Istor(I)
    Istor(I) = Istor(J)
    Istor(J) = KDUM
80 CONTINUE
  DO 81 I = 1,N
  DO 81 J = 1,11
81 LOOP(I,J) = 0
  IKJ =
82 READ(6,50) (INZ(L),JNZ(L),L = 1,10)
  DO 83 L = 1,10
  IF(INZ(L).EQ.0) GO TO 85

```

```

I = INZ(L)
IKJ = IKJ + 1
KSTOR(IKJ) = I*1000 + JNZ(L)
LOOP(I,11) = LOOP(I,11) + 1
IA = LOOP(I,11)
83 LOOP(I,IA) = JNZ(L)
GOTO 82
85 CONTINUE
DO 87 I = 1,IKJ
DO 87 J = I,IKJ
IF(KSTOR(I).LE.KSTOR(J))GO TO 87
KDUM = KSTOR(I)
KSTOR(I) = KSTOR(J)
KSTOR(J) = KDUM
87 CONTINUE
DO 91 I = 1,N
IE = LOOP(I,11)
IF(IE.EQ.0) GO TO 91
DO 92 L = 1,IE
J = LOOP(I,L)
92 K(I,J) = 0
91 CONTINUE
CALL OUTSET(1,N, FLA G,1)
IF(FLA3.NE.0.)GO TO 999
115 DO 117 I = 1,N
IA = LOOP(I,11)
IF(IA.EQ.0) GO TO 117
DO 116 L = 1,IA
JK=LOOP(I,L)
DO 118 J = 1,N
IF(JND(J).EQ.JK) GO TO 116
118 CONTINUE
116 K(I,J) = 1
117 CONTINUE
MIN = 1
MAX = N
INDEX = 0
120 CALL SUMRC(MIN,MAX)
CALL STEWRD(MIN,MAX)
CALL PACK(MIN,MAX,MIN,MAX,I)
DO 130 J = 1,N
130 K(N+3,J) = 0
135 READ (00,50) (JNZ(L),L=1,20)
DO 150 L = 1,20
IF(JNZ(L).EQ.0) GO TO 155
DO 140 J = 1,N
IF(JND(J).EQ.JNZ(L)) GO TO 145
140 CONTINUE
145 K(N+3,J) = 1
150 CONTINUE
155 CONTINUE
DO 200 I = MIN,MAX
IA = LOOP(I,11)

```

```

IF (IA, -Q, 0) GO TO 200
DO 190 L = 1, IA
JK = LOP(I, L)
DO 180 J = 1, N
IF (JND(J), EQ, JK) GO TO 190
180 CONTINUE
190 K(I, J) = 0
200 CONTINUE
250 MAX =
DO 300 I = 2, N
IF (K(I, NPT), GE, 1000) GO TO 300
IF (K(I, NPT), NE, K(I-1, NPT)) MIN = I
IF (K(I, NPT), EQ, K(I-1, NPT)) MAX = I
IF ((K(I-1, NPT), EQ, K(I, NPT)), AND, (K(I+1, NPT), NE, K(I, NPT))) GO TO 350
300 CONTINUE
350 IF ((INDEX, EQ, 0), AND, (MIN, EQ, 0)) MIN = 1
ICMP = MAX - MIN
IF (MAX, EQ, 0, OR, MAX, GE, 159) GO TO 500
IF (ICMP, GT, 1) GO TO 400
K(MIN, NPT) = 1000 + MIN
K(MAX, NPT) = 2000 + MAX
GO TO 250
400 CONTINUE
INDEX = 1
CALL SUMRC(MIN, MAX)
CALL TEAR(MIN, MAX, L)
DO 990 I = 1, L
ILL = LI(I)
IUU = LO(I)
IF (IUU, LT, ILL) GO TO 990
DO 980 J = ILL, IUU
IF (K(NP3, J), EQ, 1) GO TO 980
DO 970 IK = MIN, MAX
N99 = MAX - I + 1
970 K(IK, N99) = MAX0 (K(IK, N99), K(IK, J))
980 CONTINUE
990 CONTINUE
LI(L+1) = MAX - L + 1
DO 140 IK = 1, L
I = L - IK + 1
MXL = MAX - I
DO 110 IJ = MIN, MXL
J = MXL - IJ + MIN
N99 = MAX - I + 1
IF (K(N99, J), EQ, 1) GO TO 1110
1100 CONTINUE
1110 IF (J, LE, MAX - L) GO TO 1180
JDM = J - 1
DO 112 II = MIN, JDM
IJ = JDM - II + MIN
N99 = MAX - I + 1
IF (K(N99, IJ), EQ, 1) GO TO 1130
1120 CONTINUE

```

```

1130 N99=MAX-J+1
    LO(I) = LO(N99)
    IAM = MAX-J
    IPO = I + 1
    DO 115 IAC = IPO, IAM
    IF(LO(I).GE. LO(IAC)) GO TO 1150
    LO(I) = LO(IAC)
1150 CONTINUE
    IF(IJ.GT.MAX-L) GO TO 1400
    IF(IJ+.J.GT.LO(I)) LO(I) = IJ +1
    GO TO 1400
1180 IF(J.GE.LI(I+1)) GO TO 1200
    LO(I) = J +1
    GO TO 1400
1200 DO 122 IA = 2,L
    IF(J.GE.LI(IA-1).AND.J.LT.LI(IA)) GO TO 1230
1220 CONTINUE
    IA = L +1
1230 LO(I) = LO(IA-1)
    IF(IA-1.EQ.I+1) GO TO 1250
    IPO = I+1
    IAM = IA -2
    DO 124 IAC = IPO, IAM
    IF(LO(I).GE.LO(IAC)) GO TO 1240
    LO(I) = LO(IAC)
1240 CONTINUE
1250 IF(J+1.GT.LO(I)) LO(I) = J +1
1400 CONTINUE
    ID = MIN -1
    MXL = MAX - L+1
    DO 160 I = MIN,MXL
    DO 145 IJ = 1,L
    J = L-IJ +1
    IF(I.NE.LO(J)) GO TO 1450
    ID = IJ +1
    N99=MAX-J+1
    IIND(I) = IND(N99)
    JJND(IJ) = JND(N99)
1450 CONTINUE
    IF(I.EQ.MXL) GO TO 1600
    ID = IJ +1
    IIND(IJ) = IND(I)
    JJND(IJ) = JND(I)
1600 CONTINUE
    DO 165 I = MIN,MAX
    IND(I) = IIND(I)
    JND(I) = JJND(I)
    CALL PACK(MIN,MAX,MIN,MAX,2)
    GO TO 450
500 CONTINUE
    CALL PACK(1,N,1,N,2)
    CALL PENT(1,N,1)
999 CONTINUE

```

STOP
END

```

SUBROUTINE PACK(MINR,MAXR,MINC,MAXC,KASE)
  DIMENSION      IND(162),JND(162),ISTOR(665),IOUTST(162),INZ(
110),JNZ(10)
  DIMENSION K(50,50)
  COMMON /A/ ISTOP, IL
  COMMON IND,JND,N,NPO,K,IOUTST
  COMMON /N/ KSTOP(665),IKJ
  COMMON /L/ LOOP(162,11)
  DO 100 I = MINR,MAXR
    IF(KASE.EQ.2) GO TO 50
    JI = IND(I)
    JND(I) = IOUTST(JI)
50  DO 100 J = MINC,MAXC
100  K(I,J) = 0
    DO 350 IK = MINR,MAXR
      DO 300 L = 1,IL
        IR = ISTOP(L)/1000
        IF(IR - IND(IK)) 300,250,350
250  JC = ISTOP(L) - ISTOP(L)/1000*1000
        DO 275 JK = MINC,MAXC
          IF(JC,IK,JND(JK)) GO TO 280
275  CONTINUE
        GO TO 300
280  K(IK,JK) = 1
300  CONTINUE
350  CONTINUE
    DO 400 I = MINR,MAXR
      DO 400 J = 1,11
400  LOOP(I,J) = 0
        IF(IKJ.EQ.0) GO TO 600
        DO 500 I = MINR,MAXR
          IB = 0
          DO 450 J = 1,IKJ
            IA = KSTOP(J)/1000
            IF (IA-IND(I)) 450,430,500
430  IB = IB + 1
          LOOP(I,11) = IB
          LOOP(I,IB) = KSTOP(J) - KSTOP(J)/1000*1000
450  CONTINUE
500  CONTINUE
600  CONTINUE
      RETURN
    END

```

```

SUBROUTINE PRNT(MIN,MAX, IOP)
  DIMENSION      IND(162),JND(162)
  DIMENSION K(50,50)
  COMMON IND,JND,N,NPO,K
  NA = MAX - MIN + 1
  NN = NA/112 - (1/(1 + NA-NA/112*112)) + 1

```

```

DO 14 MMK = 1 , NN
  ID = 1
  WRITE (61,6)
6  FORMAT(1H1)
  IF (IOP) 1,1,3
1  WRITE (61,2) ID, MMK
2  FORMAT(44X, *INPUT MATRIX (*,I2,*,*,I2,*)*)
  WRITE (21,16)
16 FORMAT(
      2X,*EQN,*,2X,*VAR,* )
  GO TO 5
3  WRITE (61,4) ID,MMK
4  FORMAT(44X, *OUTPUT MATRIX (*,I2,*,*,I2,*)*)
  WRITE (61,16)
5  CONTINUE
  JLOW = 112*(MMK - 1) + MIN
  IF (MMK = NN) 11 , 12 , 12
12 JUP = MAX
  GO TO 13
11 JUP = JLOW + 111
13 DO 14 I = 1 , N
  DO 20 J = JLOW,JUP
    IF (K(I,J).EQ.1) GO TO 19
    K(I,J) = 1H.
    GO TO 40
19 K(I,J) = 1H1
20 CONTINUE
15 FORMAT(2X,I3,3X,I3,3X,112A1)
  WRITE (61,15) IND(I),JND(I),(K(I,J),J=JLOW,JUP)
14 CONTINUE
  DO 100 I = MIN,MAX
  DO 100 J = MIN,MAX
  IF (K(I,J).EQ.1H1) GO TO 50
  K(I,J) = 0
  GO TO 100
50 K(I,J) = 1
100 CONTINUE
  RETURN
END

SUBROUTINE TEAR (MIN,MAX,L)
  DIMENSION IND(162),JND(162),ISTOR(665),IOUTST(162),INZ(
1  10),J-Z(20),KSET(162)
  DIMENSION K(50,50)
  COMMON IND,JND,N,NPC,K,IOUTST
  COMMON /T/ LI(20),LO(20)
  COMMON /L/ LOOP(162,11)
  NPT = IV +2
  NP3 = IV +3
  NP4 = IV +4
  ID = MIN -1
  L = 0
  DO 10 I = MIN,MAX
  K(NP4,I) = 0

```

```

K(I, NP3) = 0
DO 10 J = MIN, MAX
K(NP4, I) = K(NP4, I) + K(J, I)
10 K(I, NP3) = K(I, NP3) + K(I, J)
DO 12 I = MIN, MAX
12 KSET(I) = K(I, NP3)
IK = 0
1 IF(ID.EQ.E, MAX-L) GO TO 900
IDP = ID + 1
DO 20 I = ID, MAX
KJD =
IU = LOOP(I, 11)
IF(IU.EQ.0) GO TO 10
DO 18 ILA = 1, IU
MXL = MAX - L + IK - 1
DO 16 JLA = ID, MXL
IF(JND(JLA).EQ.LOOP(I, ILA)) GO TO 17
16 CONTINUE
GO TO 18
17 KJD = KJD + 1
18 CONTINUE
IF(KSET(I).EQ.1.AND.KJD.EQ.1) KJD = 2
19 CONTINUE
20 K(I, NP4) = KSET(I) + KJD
KSUM = 1
IK = 1
25 IF(ID.EQ.E, MAX-L) GO TO 900
INDEX = 1
IDP = ID + 1
DO 700 I = IDP, MAX
IF(K(I, NP3).NE.IK) GO TO 700
KOMPAR = 0
MBL = MAX - L
DO 29 JAC = I, MAX
IF(K(JAC, NP3).NE.IK) GOTO 29
ISUM = 0
DO 26 JAC = IDP, MBL
26 ISUM = K(IAC, JAC)*K(NP4, JAC) + ISUM
IF(ISUM.LE.KOMPAR) GO TO 29
KOMPAR = ISUM
CALL ROWXC(IAC, I)
29 CONTINUE
IF(K(I, NP4) - KSUM) 700, 35, 30
30 INDEX = 2
GO TO 700
35 DO 45 IL = 1, 10
IF(LOOP(I, IL).EQ.0) GO TO 45
DO 40 JL = 1, ID
IF(JND(JL).EQ.LOOP(I, IL)) GO TO 45
40 CONTINUE
DO 42 JL = 1, L
N99 = MAX - JL + 1
IF(JND(N99) ) .EQ. LOOP(I, IL)) GO TO 45

```

```

42 CONTINUE
   GO TO 700
45 CONTINUE
   IF (IK,LT,2) GO TO 90
   IKM = IK -1
   IDP = ID +1
   MXA = MAX -L
   KOUNT = 0
   DO 50 IA = IDP , MAX
   IF (K(I,IA).EQ.1.AND.K(NP3,IA).NE.1) KOUNT = KOUNT +1
50 CONTINUE
   IF (KOUNT,LT,IKM) GO TO 700
   DO 53 IA = IDP , MAX
53 KSET(IA) = K(IA,NP3)
   DO 60 IA = IDP , MAX
   JB = MXA +IDP -IA
   IF (K(I,JB).NE.1.OR.K(NP3,JB).EQ.1) GO TO 60
   L = L +1
   CALL COLXC(JB,MAX-L+1)
   LI(L) = ID +1
   LO(L) = 0
   DO 55 IB = IDP , MAX
   N99=MAX- L+1
55 K(IB,NP3) = K(IB,NP3) - K(IB,N99)
60 CONTINUE
   IF (KOUNT,GT,IKM) GO TO 75
   LO(L) = ID +1
   DO 70 JA = IDP , MAX
   IF (K(I,JA).NE.1) GO TO 70
   DO 65 IA = IDP , MAX
65 K(IA,NP3) = K(IA,NP3) - K(IA,JA)
   GO TO 85
70 CONTINUE
75 JA = MAX -L+1
   L = L -1
   LO(L) = I      +1
   DO 80 IA = ID , MAX
   N99=MAX- L+1
80 K(IA,N99)=MAX0 (K(IA,N99),K(IA,JA))
85 CALL COLXC(ID +1,JA)
   GO TO 145
90 MXA = MAX -L
   IDP = ID +1
   DO 100 JA = IDP , MAX
   IF (K(I,JA).NE.1) GO TO 100
   DO 95 IA = IDP , MAX
95 K(IA,NP3) = K(IA,NP3) -K(IA,JA)
   GO TO 110
100 CONTINUE
110 CALL COLXC(ID+1,JA)
   IF (KSUM,NE.2.OR.K(NP3,ID+1).EQ.1) GO TO 145
   IF (LO(L).EQ.0) GO TO 125
   ILL = LI(L)

```

```

DO 120 IA = ILL, ID
IF(K(IA,NP4).GT.2) GO TO 145
120 CONTINUE
GO TO 135
125 ILL = LI(L)
DO 130 IA = ILL , ID
IF(K(IA,NP4).GT.2) GO TO 145
130 CONTINUE
135 LO(L) = ID +1
DO 140 IA = IDP, MAX
N99=MAX- L+1
140 K(IA,N99)=MAX0 (K(IA,N99),K(IA,ID+1))
145 ID = ID +1
CALL ROWXC(ID,I)
KDUM = KSET (ID)
KSET(ID) = KSET(I)
KSET(I) = KDUM
IA = 1
GOTO 150
149 CONTINUE
IA=IC
150 CALL OUTSET(ID+1,MAX,FLAG,2)
IF(FLAG.EQ.0.)GO TO 250
LM = L -1
IF(IA.GE.L) GO TO 260
DO 240 IB = IA, LM
IF(LI(IB).NE.LI(IB+1)) GO TO 240
IDP = ID +1
DO 160 IC = IDP , MAX
N99=MAX-IB+1
IF(K(IC,N99 ).EQ.1) GO TO 240
160 CONTINUE
IC = LI(IR)
IF(K(NP3,IC).EQ.1) GO TO 240
CALL COLXC(IC,MAX-IR+1)
IC = IB +1
165 IF(LI(IC).NE.LI(IC+1).OR.IC.EQ.L) GO TO 170
IC = IC +1
GO TO 165
170 IL = LI(IC)
IU = LO(IC)
DO 185 JC = IL , IU
IF(K(NP3,JC).EQ.1) GO TO 185
DO 180 IE = MIN, MAX
N99=MAX-IC+1
180 K(IE,N99)=MAX0 (K(IE,N99),K(IE,JC))
185 CONTINUE
GOTO 149
240 CONTINUE
GO TO 260
250 IF(IK.GT.1) GOTO 1
255 KSUM = 1
GO TO 25

```

```

260 IF(IK.GT.1) GO TO 290
    IF(KSUM.NE.2.OR.K(NP3,ID).EQ.1) GO TO 280
    IF(LO(L).NE.ID) GO TO 280
    CALL PACK(MIN,MAX,MAX=L+1,MAX=L+1,2)
    KD = ID
265 KD = KD - 1
    IF(K(NP3,KD).EQ.1) GO TO 265
    LO(L) = 0
    IF(KD.LT.LI(L)) GO TO 280
    LO(L) = KD
    IL = LI(L)
    IU = LU(L)
    DO 275 JA = IL,IU
    IF(K(NP3,JA).EQ.1) GO TO 275
    DO 270 IA=MIN,MAX
    N99=MAX-L+1
270 K(IA,N99)=MAX0 (K(IA,N99),K(IA,JA))
275 CONTINUE
280 ID=ID-1
    DO 285 IA=ID,MAX
285 K(IA,NP3)=K(IA,NP3)+K(IA,ID+1)
    GOTO 700
290 JA=ID
    IKM=IK
    IDM = ID-1
300 DO 310 IB=IDM,MAX
310 K(IB,NP3)=K(IB,NP3)+K(IB,JA)
    IKM=IKM-1
    IF(IKM.LE.0) GO TO 320
    JA=MAX-L+IKM
    CALL PACK(MIN,MAX,JA,JA,2)
    GOTO 300
320 L=L-IK+1
    ID=ID-1
700 CONTINUE
    IF(INDEX.NE.2) GO TO 710
    KSUM=KSUM+1
    IF(KSUM.GT.(MAX-MIN+1)) GO TO 800
    GOTO 25
710 IF(IK.GT.(MAX-MIN+1)) GO TO 800
    KSUM=1
    IK=IK+1
    GOTO 25
800 WRITE(61,810) IND(MTN)
810 FORMAT('      *NO TEAR COULD BE FOUND FOR THE BLOCK BEGINNING WITH
1EQUATION*,I3,*WITH THE NON ITERATES SPECIFIED.* ')
900 CONTINUE
    DO 915 I=1,L
    II=MAX-I+1
    IF(K(II,NP0).GE.10000) K(II,NP0)=K(II,NP0)-10000
    IF(K(II,NP0).GE.10000) K(II,NP0)=K(II,NP0)-1000
915 CONTINUE
    DO 916 I=1,L

```

```

II=MAX-I+1
DO 913 J=1,L
JJ=MAX-J+1
IF(K(JJ,NP0),NE,II) GOTO 913
CALL RWXC(II,JJ)
GOTO 916
913 CONTINUE
916 CONTINUE
DO 910 I=MIN,MAX
910 K(I,NPT)=I
LI(L+1)=MAX+1
DO 950 I=1,L
CALL REORD (I,MIN,MAX)
950 CONTINUE
K(MIN,NPT)=1000+MIN
K(MAX,NPT)=2000+MAX
CALL PACK (MIN,MAX,MIN,MAX,2)
1010 RETURN
END

SUBROUTINE REORD(IL,MIN,MAX)
DIMENSION IND(162),JND(162),ISTOR(665),IOUTST(665),INZ
1(16),JNZ(20),KSET(162)
DIMENSION K(50,50)
COMMON IND,JND,N,NP,K,IOUTST
COMMON /T/ LI(20),LP(20)
DIMENSION IIND(162),JJND(162)
NP3=N+3
INDL=LI(IL)
JNDL=LI(IL)-1
JLL=LI(IL)
JUUL=LP(IL)
IF(L0(IL).EQ.0) GOTO 900
DO 20 J=JLL,JUUL
N99=MAX-IL+1
IF(K(N99,J),.EQ.1.AND.K(NP3,J),NE.1) GOTO 30
20 CONTINUE
GOTO 910
30 N99=MAX-IL+1
JJND(N99)=JND(J)
IIND(JLL)=IND(J)
JM=J-1
ITER=J
40 IF(JM,LT,JLL) GOTO 100
DO 50 JK=JLL,JM
IF(K(J,JK).EQ.1) GOTO 60
50 CONTINUE
GOTO 100
60 JNDL=JNDL+1
INDL=INDL+1
IIND(INDL)=IND(JK)
JJND(JNDL)=JND(JK)
JM=JK-1

```

```

J=JK
GOTO 4.
100 JNDL=JNDL+1
N99=MAX-IL+1
JJND(JNDL)=JND(N99)
JND(N99)=JJND(N99)
DO 15 I=JLL,JUU
K(JLL,I) = K(NP3,I)
K(NP3,I) = 0
IF(I.EQ.ITER) GO TO 150
KOMPAR = JND(I)
DO 120 J = JLL,JNDL
IF(KOMPAR.EQ.JJND(J)) GO TO 150
120 CONTINUE
JNDL = JNDL +1
JJND(JNDL) = KOMPAR
IIND(JNDL) = IND(I)
150 CONTINUE
DO 175 I = JLL,JUU
IND(I) = IIND(I)
IF(K(JLL,I).NE.1) GO TO 175
KOMPAR = JND(I)
DO 160 J = JLL,JUU
IF(JJND(J).EQ.KOMPAR) GO TO 170
160 CONTINUE
170 K(NP3,J) = 1
175 JND(I) = JJND(I)
900 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE OUTSET(MIN,MAX,FLAG,KASE)
DIMENSION IND(162),JND(162),IOUTST(162)
DIMENSION K(50,50)
COMMON IND,JND,N,NPO,K,IOUTST
303 FORMAT(///I2/)
FLAG = 0.0
DO 50 I = MIN,MAX
K(NPO,I) = 0
50 K(I,NPO) = 0
100 CONTINUE
DO 150 J=MIN,MAX
IF(K(NPO,J).LE.1000)GOTO200
GOTO 150
150 CONTINUE
IL = 150
GO TO 1500
200 DO 250 I = MIN,MAX
IF( K(I,NPO) .LT.1000 .AND. K(I,J) .GT.0)GOTO 500
GOTO 250
250 CONTINUE
DO 275 I = MIN,MAX
IF( K(I,NPO) .LT.10000.AND. K(I,J) .GT.0) GOTO 500
275 CONTINUE

```

```

      IF (K(NPO,J).GE.10000)GOTO 400
      GOTO 300
300  K(NPO,J) = K(NPO,J) +10000
400  DO 450 J = MIN,MAX
      IF (K(NPO,J).GE.10000)GOTO 425
      GOTO 450
425  DO 440 I=MIN,MAX
      IF (K(I,NPO).LT.1000 .AND.K(I,J).GT.0)GOTO 1000
      GOTO 440
440  CONTINUE
450  CONTINUE
      DO 475 J=MIN,MAX
      IF (K(NPO,J).GE.10000)GOTO 455
      GOTO 475
455  DO 445 I = MIN,MAX
      IF (K(I,NPO).LT.10000.AND.K(I,J).GT.0)GOTO 1000
      GOTO 445
445  CONTINUE
475  CONTINUE
      GO TO 1200
1000 LY = K(NPO,J) -11000
      IF (K(LY,NPO).LT.10000)GOTO 1025
      GOTO 1050
1025 K(LY,NPO) = 0
      GO TO 1075
1050 K(LY,NPO) = 10000
1075 K(NPO,J) = 11000 + I
      KDUM = K(I,NPO)
      K(I,NPO) = 11000 +J
      GO TO 500
500  K(NPO,J) = 11000 +I
      KDUM = K(I,NPO)
      K(I,NPO) = 11000 +J
900  IF (KDUM.GT.10000)KDUM = KDUM - 10000
      IF (KDUM.GT.1000)KDUM=KDUM -1000
      IF (KDUM.GT.0)GOTO 600
      GOTO 800
600  J= KDUM
      KDUM = 0
      IF (K(NPO,J).GT.10000)GOTO 625
      GOTO 600
625  K(NPO,J) = 10000
      GO TO 600
650  K(NPO,J) = 0
      GO TO 600
800  KDUM = 0
      DO 120 I=MIN,MAX
      IF (K(NPO,I).GE.10000)GOTO 105
      GOTO 115
105  K(NPO,I) = K(NPO,I) -10000
115  IF (K(I,NPO).GE.10000)GOTO 117
      GOTO 120
117  K(I,NPO) = K(I,NPO) -10000

```

```

120 CONTINUE
700 DO 750 I=MIN,MAX
    IF(K(I,NPO).LT.10000.OR,K(NPO,I).LT.1000)GOTO 100
    GOTO 750
750 CONTINUE
1100 IF(KASE.EQ.2) GO TO 70
    WRITE (61,1111)
1111 FORMAT (1H1)
    WRITE (61,1120)
1120 FORMAT (10X, //34H AN OUTPUT SET HAS BEEN OBTAINED. )
    DO 115 I=MIN,MAX
        IF(K(I,NPO).GT.10000)K(I,NPO) = K(I,NPO) -10000
        IF(K(I,NPO).GT.1000 )K(I,NPO) = K(I,NPO) -1000
        IO = K(I,NPO)
        IOUST(I) = JND(IO)
1175 FORMAT (14X,I3,14X,T3)
1150 CONTINUE
    DO 30 I=MIN,MAX
        DO 10 J=MIN,MAX
            IF(JND(J).EQ.IOUST(I))GOTO 20
            GOTO 1
10 CONTINUE
20 CALL CULXC(I,J)
30 CONTINUE
70 RETURN
1200 IF(KASE.EQ.2) GO TO 1260
    WRITE (61,1220)
1220 FORMAT(10X, //35H AN OUTPUT SET COULD NOT BE FOUND. /10X,70H TH
1E FOLLOWING EQUATIONS CONTAIN FEWER VARIABLES THAN EQUATIONS.
2 /10X, 9HEQUATIONS )
    DO 125 I=MIN,MAX
        IF(K(I,NPO).LT.10000)GOTO 1225
        GOTO 1450
1225 WRITE (61,1230)I
1230 FORMAT (14X,I3)
1250 CONTINUE
1260 FLAG = 1.0
    RETURN
1500 WRITE (61,1550)IL
1550 FORMAT(10X,45H AN ILEGAL BRANCH WAS ATTEMPTED AT STATMENT ,I4)
    FLAG = 1.0
    RETURN
END

SUBROUTINE SUMPC(MIN,MAX)
    DIMENSION IND(162),JND(162)
    DIMENSION K(50,50)
    COMMON IND,JND,N,NPO,K
    DO 100 I=MIN,MAX
        K(I,NPO)= 0
        DO 100 J=MIN,MAX
100 K(I,NPO) = K(I,NPO) + K(I,J)

```

```

DO 200 J=MIN,MAX
K(NP0,J) = 0
DO 200 I = MIN,MAX
200 K(NP0,J) = K(NP0,J) + K(I,J)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE COLXC(JD,JSAVE)
DIMENSION IND(162),JND(162)
DIMENSION K(50,50)
COMMON IND,JND,N,NP0,K
JJDUM = JND(JD)
JND(JD) = JND(JSAVE)
JND(JSAVE) = JJDUM
NP4 = NP0 + 4
DO 850 I=1,NP4
JDUM=K(I,JD)
K(I,JD)=K(I,JSAVE)
850 K(I,JSAVE)=JDUM
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE ROWXC(ID,ISAVE)
DIMENSION IND(162),JND(162)
DIMENSION K(50,50)
COMMON IND,JND,N,NP0,K
COMMON /L/ LOOP(162,11)
IDUM=ID(ID)
IND(ID)=IND(ISAVE)
IND(ISAVE)=IDUM
NP4=N+4
DO 515 JM=1,NP4
KDUM=K(ID,JM)
K(ID,JM)=K(ISAVE,JM)
515 K(ISAVE,JM)=KDUM
DO 514 JM=1,11
LDUM=LOOP(ID,JM)
LOOP(ID,JM)=LOOP(ISAVE,JM)
514 LOOP(ISAVE,JM)=LDUM
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE STEWRD (MIN,MAX)
DIMENSION IND(162),JND(162),LST(162)
DIMENSION K(50,50)
COMMON IND,JND,N,NP0,K
ID=MIN
INDEX=
LSTL=0
NPT=N+4
DO 10 I=MIN,MAX
K(I,NP0)=K(I,NP0)+K(I,I)
K(I,NPT)=0

```

```

10 K(I,I)=0
1 DO 50 I=MIN,MAX
  IF (K(I,NP0).EQ.(.AND. K(I,NPT).LT.1000)) GOTO 60
50 CONTINUE
  INDEX=1
  GOTO 65
60 K(I,NPT)=10000*ID
  DO 62 MN=MIN,MAX
    K(MN,I)=0
    IF (K(MN,NPT).NE.(1000+I)) GOTO 62
    K(MN,NPT)=10000+ID
62 CONTINUE
  CALL SUMRC (MIN,MAX)
  ID=ID+1
65 CONTINUE
  DO 70 IJ=MIN,MAX
    IF (K(IJ,NPT).LT.1000) GOTO 75
70 CONTINUE
  GOTO 5 0
75 IF (INDEX.EQ.0) GOTO 1
  INDEX=
  LSTL=LSTL+1
  LST(LSTL)=IJ
80 DO 100 J=MIN,MAX
  IF ((K(IJ,J).EQ.1).AND.K(J,NPT).LT.1000) GOTO 110
100 CONTINUE
  GOTO 1 00
110 IF (LSTL.LT.1) GOTO 175
  DO 150 I=1,LSTL
    IF (LST(I).EQ.J) GOTO 200
150 CONTINUE
175 LSTL=LSTL+1
  LST(LSTL)=J
  IJ=J
  GOTO 8
200 MNAI=LST(I)
  DO 220 MN=1,LSTL
    MNA=LST(MN)
    IF (MN.EQ.1) GOTO 205
    K(MNA,PT)=1000+MNAI
205 DO 208 L=MIN,MAX
    IF (K(L,NPT).NE.(1000+MNA)) GOTO 208
    K(L,NPT)=1000+MNAI
208 CONTINUE
220 CONTINUE
  I=I+1
  DO 217 MN=2,LSTL
    MNA=LST(MN)
    DO 217 J=MIN,MAX
      K(MNAI,J)=MAX0 (K(MNAI,J),K(MNA,J))
      K(J,MNAI)=MAX0 (K(J,MNAI),K(J,MNA))
      K(MNA,J)=0
217 K(J,MN)=0

```

```
K(MNAI-MNAI)=0
CALL SUMRC(MIN,MAX)
DO 250 I=MIN,MAX
250 LST(I)=0
    LSTL=0
    GOTO 600
500 DO 600 I=MIN,MAX
    IF(K(I,NPT).GT. 10000) K(I,NPT)=K(I,NPT)-10000
    IF(K(I,NPT).GT.1000 ) K(I,NPT)=K(I,NPT)-1000
    K(I,NP )=K(I,NPT)
    K(I,1)=IND(I)
600 CONTINUE
    ID=ID+1
    IN=MIN
    DO 750 I=MIN,ID
    DO 700 J=MIN,MAX
    IF(K(J,NPT).NE.I) GOTO 700
    IF(IN.EQ.J) GOTO 690
    CALL ROWXC (IN,J)
690 IN=IN+1
700 CONTINUE
750 CONTINUE
    GOTO 1000
1000 WRITE(01,1001)
1001 FORMAT( 38H AN ILLEGAL BRANCH WAS ATTEMPTED
1500 RETURN
END)
```

Anhang II: Rechenprogramm BILA (USASI-FORTRAN)

1. ZWECK

Das Programm BILA dient allgemein zur Materialbilanzierung von Apparaten und Anlagen auf der Basis von extensiven und intensiven Meßwerten (z.B. Gesamtdurchsatz und Komponenten von Strömen). Im einzelnen können folgende Aufgaben von BILA ausgeführt werden.

- a. Prüfung, ob alle Materialströme durch die vorhandenen extensiven und intensiven Meßwerte eindeutig bestimmt werden.
- b. Lösung des Bilanzgleichungssystems. Das Bilanzgleichungssystem ist linear, wenn nur extensive Größen bilanziert werden und nichtlinear, wenn extensive und intensive Größen bilanziert werden. Für beide Arten von Gleichungssystemen wird eine Fehlerausgleichsrechnung durch Minimierung der gewichteten Fehlerquadrate vorgenommen, wenn die Gleichungssysteme durch die Meßwerte überbestimmt sind.
- c. Die Residuenanalyse wird zur Untersuchung, ob die Minimierung erfolgreich war, und zur Feststellung von Ausreißern durchgeführt. Ausreißer sind Meßwerte, deren Fehler außerhalb eines gewissen Vertrauensbereiches liegen.

Die Zahlenfelder von BILA sind für das 3. Rechenbeisp. dimensioniert.

2. PRAKTISCHE VORGEHENSWEISE BEI MATERIALBILANZIERUNG

Das Programm BILA dient in seiner Konzeption zur Materialbilanzierung, doch kann es ohne große Schwierigkeit auch zur Energiebilanzierung angewendet werden. Bei der praktischen Vorgehensweise empfiehlt es sich, ein Fließschema der Anlage zu zeichnen. In dem Fließschema werden die Ströme von 1 ... S und die Knoten (z.B. Misch- oder Trennapparate) von 1 ... M durchnummeriert. Dann werden die Komponenten mit einem Index 2 ... KOMP versehen, wobei der Index 1 schon für den Gesamtmaterialstrom bestimmt ist. Weiter sollte man Untersuchungen anstellen, wie groß die Meßfehler der einzelnen Meßwerte sind. Untersuchungen darüber können z.B. durch wiederholte Probenahme zur Bestimmung der Varianz der Meßfehler

durchgeführt werden. Wenn diese Methode zu aufwendig ist, sollte man die Größenordnung der Meßfehler aus Literaturwerten entnehmen oder zumindest schätzen. Im seltenen Fall werden die Meßwerte gleiche Fehlervarianz aufweisen, wie das bei der Minimierung von Fehlerquadraten häufig angenommen wird, sondern eher mit dem Betrag des Meßwertes ansteigen. Da die Fehlervarianz umgekehrt proportional der Gewichte ist, gehen die quadratischen Abweichungen um so stärker in die Summe aller Fehlerquadrate ein, je niedriger ihre Fehlervarianz ist.

3. PARAMETER- UND DATENKARTEN

3.1 Parameterkarten

Erste Parameterkarte

Spalte	Format	Bezeichnung	Bedeutung
01-05	I5	NSTROM	Anzahl der Ströme S im Bilanzraum
06-10	I5	NKOMP	Erste zu bilanzierende Komponente. NKOMP = 1 bezeichnet den Gesamtmaterialfluß.
11-15	I5	KOMP	Letzte zu bilanzierende Komponente.
16-20	I5	KOMAX	Gesamtzahl der Komponenten. Ist z.B. NKOMP = 2, KOMP = 3 und KOMAX = 8, dann wird die Fehlerausgleichsrechnung für die 2. und 3. Komponente vorgenommen. Alle 8 Komponenten werden jedoch eingelesen.
21-25	I5	MAXFUN	Nach MAXFUN-Aufrufen der Zielfunktion F in CALFUN bricht das Programm ab. Eine sinnvolle Eingabe für MAXFUN = 500.
26-30	I5	MPRINT	Nach MPRINT-Aufrufen der Zielfunktion F in CALFUN werden Zwischenergebnisse ausgedruckt. Wenn MPRINT eine ungerade Zahl ist, dann wird auch der Ausdruck der Zwischenschritte bei der Umordnung der Knotenmatrix vorgenommen. Eine sinnvolle Eingabe ist MPRINT = 20 bis 50.

Spalte	Format	Bezeichnung	Bedeutung
31-40	E10.1	ESCALE	Eingabe der Schrittweite
41-50	E10.1	EPS	Eingabe der Genauigkeit. Es sollte EPS = 10^{-4} bis 10^{-5} und ESCALE * EPS = 0.1 gesetzt werden.
51-55	I5	MATKON	= 0 Die Umformung der Knotenmatrix wird von MATA gesteuert. = 1 Die Umformung der Knotenmatrix wird durch Datenkarten gesteuert.

Die kompliziert erscheinende Einleseform von NKOMP, KOMP und KOMAX ist durch den praktischen Gebrauch des Programms entstanden. Zum Beispiel wurde bei Bilanzierungsproblemen mit 5 Komponenten die Bilanzierung abschnittsweise durchgeführt. Im ersten Abschnitt wurde die Gesamtbilanz und die Bilanz für den ersten Komponentenstrom simultan durchgeführt, also NKOMP = 1, KOMP = 2, KOMAX = 5. Da die weiteren Komponenten eine bedeutend niedrige Meßgenauigkeit aufwiesen, wurden die Schätzwerte des ersten Abschnitts unverändert gelassen und sequentiell die verbliebenen Komponentenströme berechnet.

Zweite Parameterkarte

Code der Gewichte der Meßwerte. Der Code wird durch beliebige Integergrößen im Format I3 eingegeben. Die Zuordnung der Integergrößen erfolgt im Programm GEWI. Für den Code = 1,...,5 sind schon folgende Gewichte in GEWI programmiert worden.

- Code = 1 Gewichte für den Gesamtdurchsatz der Flotationsanlage Meggen
- Code = 2 Gewichte für die Zinkanalyse der Flotationsanlage Meggen
- Code = 3 Gewichte für die Bleianalyse der Flotationsanlage Meggen
- Code = 4 Gewichte für die Schwefelanalyse der Flotationsanlage Meggen
- Code = 5 Gewichte für die Siebanalysen der Flotationsanlage Meggen

Wenn z.B. in der 3. Spalte der Datenkarte eine 1 und in der 6. Spalte eine 3 gelocht wird, dann werden für die 1. Komponente die Gewichte des Gesamtmaterialflusses und für die 2. Komponente die Gewichte der Bleikomponente berechnet.

Wird das Einlesen der Gewichte in anderer Form vorgenommen, dann ist eine Leerkarte vorzusehen.

Dritte Parameterkarte: FORMAT (25I3)

Anzahl der Knoten für jede Komponente. Wird z.B. in der 3. und 6. Spalte eine 8 gelocht, dann sind sowohl für die 1. als auch für die 2. Komponente 8 Knoten (gleich 8 Bilanzgleichungen) vorhanden.

3.2 Datenkarten

Erster Satz Datenkarten: FORMAT (8F10.5)

Meßwerte des Gesamtmaterials (Index $K = 1$) und der Komponenten (Index $K = 2 \dots \text{KOMAX}$) für den Strom Nr. 1. Wenn kein Meßwert vorhanden ist, dann soll ein "blank" oder eine Null gesetzt werden. In die Felder ab $10 * \text{KOMAX} + 1$ werden die Startparameter (Index $K = 1 \dots \text{KOMAX}$) für den Strom Nr. 1 geschrieben. Es wird der Meßwert als Startparameter genommen, wenn ein "blank" oder eine Null gesetzt ist.

Auf die weiteren Datenkarten werden die Meßwerte und Startparameter der weiteren Ströme geschrieben, wobei für jeden neuen Strom eine neue Datenkarte beschrieben werden muß.

Zweiter Satz Datenkarten: FORMAT (40I2)

Einlesen der Knotenmatrix, die aus M Zeilen entsprechend der Anzahl der Knoten und S Spalten entsprechend der Anzahl der Ströme besteht. Der Strom j erhält das Zeichen

- +1, wenn der Strom j auf den Knoten i hin gerichtet ist
- 1, wenn der Strom j vom Knoten i weg gerichtet ist
- 0, wenn der Strom j am Knoten i nicht beteiligt ist.

Die Knotenmatrix wird zeilenweise eingelesen, wobei mit Beginn jeder Zeile eine neue Datenkarte beschrieben werden muß. Für die Kennzeichnung des Stromes j werden dabei die Felder $(2j-1)$ und $(2j)$ beansprucht.

Die Knotenmatrix muß nacheinander für alle Komponenten eingelesen werden, wenn nicht in allen Strömen die gleichen Komponenten berechnet werden sollen.

Dritter Satz Datenkarten: FORMAT (2014)

Paarweise werden nacheinander der Knoten und der als abhängige Variable gewählte Strom gekennzeichnet. Eine abhängige Variable bezeichnet den Strom, wonach die Bilanzgleichung des Knotens aufgelöst wird. Alle anderen Ströme des Knotens sind unabhängige Ströme, die allerdings abhängige Ströme anderer Knoten sein können.

Die Wahl des abhängigen Stromes eines Knoten sollte so erfolgen, daß möglichst viele abhängige Ströme anderer Knoten in der Bilanzgleichung vorhanden sind. Es muß vermieden werden, daß in zwei Knoten derselbe Strom als abhängige Variable gewählt wird.

Die Vorgehensweise bei der Wahl der abhängigen Variablen in einem Fließschema kann so erfolgen, daß in oder gegen die Flußrichtung ein Weg durch das Fließbild gesucht wird, wobei zuerst die Knoten ausgesucht werden, deren Ströme möglichst viele Meßwerte aufweisen.

Im allgemeinen wird die Konvergenz des Optimierprogramms POSSQ durch das Einlesen des 3. Satzes Datenkarten (also ist MATKON = 1) eher gesichert sein als durch das selbständige Auflösen in MATA, das dann versagt, wenn wiederholt die zuerst als unabhängig betrachteten Variablen später als abhängige Variable gewählt werden.

4. UNTERPROGRAMM GEWI ZUR BESTIMMUNG DER GEWICHTSFAKTOREN

Das Unterprogramm GEWI kann im Zusammenhang mit der zweiten Parameterkarte vom Benutzer in beliebige Form geschrieben werden. Wenn der Benutzer die hier gewählte Konzeption verwenden will, dann soll er für die zweite Parameterkarte einen Code, z.B. in der 3. Spalte eine 9 wählen. Dieser Code findet in GEWI eine Zuordnung durch ein Statement in BOX 1: z.B. IF(KORA(K)·EQ·9) GOTO 90. Zu dieser eröffneten Marke muß in BOX 2 das zugehörige Statement für die Gewichtung des Gesamtdurchsatzes geschrieben werden: z.B.

90 BA(J,K) = 1./ (Funktion der Fehlervarianz)

GOTO 20

Mit dem Sprungbefehl GOTO 20 wird verhindert, daß die für andere Zwecke bestimmten Funktionen der Fehlervarianzen berechnet werden. Es empfiehlt sich, einmal gefundene Funktionen der Fehlervarianzen im Programm stehen zu lassen, damit diese Sammlung hilft, gleiche oder ähnliche Fälle leichter zu bearbeiten.

5. DIMENSIONIERUNG DER ZAHLENFELDER

Bezeichnung	Größe	Bedeutung
BA	(NSTROM, KOMAX)	Gewichte der Meßwerte
E	(NX)	Genauigkeit für die Minimierung
F	(MGL)	Zielfunktion
FF	-	Summe der Quadrate von F
GA	(NSTROM, KOMAX)	Meßwerte
IZ	(NSTROM)	Zahlenfeld zum Umspeichern
IZM	(NSTROM)	Zahlenfeld zum Umspeichern
KNOTEN	(KOMAX)	Anzahl der Knoten für jede Komponente
KORA	(KOMAX)	Code der Gewichte der Meßwerte
L	(NSTROM, KOMAX, KNOTEN)	Zahlenfeld für die Knotenmatrix. KNOTEN steht für die Maximalzahl von KNOTEN(K).
MC	-	Anzahl der Aufrufe von CALFUN
MCF	-	Steuerung für den Ausdruck in OUTPUT
MGL	-	Anzahl der Meßwerte N
NK	(KNOTEN, KOMAX)	Zahlenfeld zum Kennzeichnen der Ströme in der Knotenmatrix
NS	(NSTROM, KOMAX)	Zahlenfeld zum Kennzeichnen der Ströme in der Knotenmatrix
NX	-	Anzahl der unabhängigen Variablen (S-M)

Bezeichnung	Größe	Bedeutung
STROM	(KOMAX)	Zahlenfeld für den Ausdruck in OUTPUT
W	$(NX+(NX+1)*(MGL+1.5*NX))$	Eindimensionales Zahlenfeld in POSSQ
X	(NX)	Unabhängige Variablen
XA	(NSTROM, KOMAX)	Startparameter
Z	(NSTROM)	Zahlenfeld zum Umspeichern
ZM	(NSTROM)	Zahlenfeld zum Umspeichern

Der Speicherbedarf wird bei umfangreichen Problemen hauptsächlich durch das Zahlenfeld W in POSSQ bestimmt.

6. ARBEITSWEISE DES PROGRAMMS

Das Hauptprogramm BILA liest die drei Parameterkarten und den 1. Satz Datenkarten ein. Außerdem organisiert es den Rechenablauf durch Aufruf der Unterprogramme (Fließbild 1).

Zuerst wird das Unterprogramm GEWI aufgerufen, in dem die Gewichte der Meßwerte berechnet werden. Dann wird das Unterprogramm MATA (Fließbild 2) aufgerufen, in dem die Knotenmatrix eingelesen wird. Mit der eingelesenen Knotenmatrix wird als erstes in BIME (Fließbild 3) untersucht, ob alle Materialströme durch die Meßwerte bestimmt werden können. Das Problem wird geschlossen gelöst, wenn $KOMP \leq 2$ ist. Wenn $KOMP > 2$ ist, dann ist es durch Vergleich der Ausdrücke leicht möglich, die Eindeutigkeit der Bilanzierung festzustellen. In BIME wird das Programm gestoppt, wenn kein extensiver Meßwert vorhanden ist und somit nur die triviale Lösung des Gleichungssystem existiert.

Nach Rücksprung in das Unterprogramm MATA werden in der Knotenmatrix die unabhängigen Ströme auf die Hauptdiagonale gebracht. Das Umspeichern der Knotenmatrix des Spaltenindex NS und des Zeilenindex NK wird in KNOTUM vorgenommen.

Eine Auflösung der Knotenmatrix nach den abhängigen Strömen findet in CALFUN (Fließbild 4) statt. Außerdem werden in diesem Programm die gewichteten Fehlerabweichungen gebildet. CALFUN ist das Funktionsunterprogramm vom Optimierprogramm POSSQ zur Minimierung der gewichteten quadratischen Fehlerabweichungen [5] . Zum Optimierprogramm POSSQ gehört auch das lineare Suchprogramm VDO1A.

Den Ausdruck der Rechenergebnisse nimmt OUTPUT vor, und RESANA führt die Residuenanalyse (Fließbild 5) durch. An den Residuen kann der Programmbenutzer ablesen:

a) Ist die Minimierung erfolgreich beendet worden?

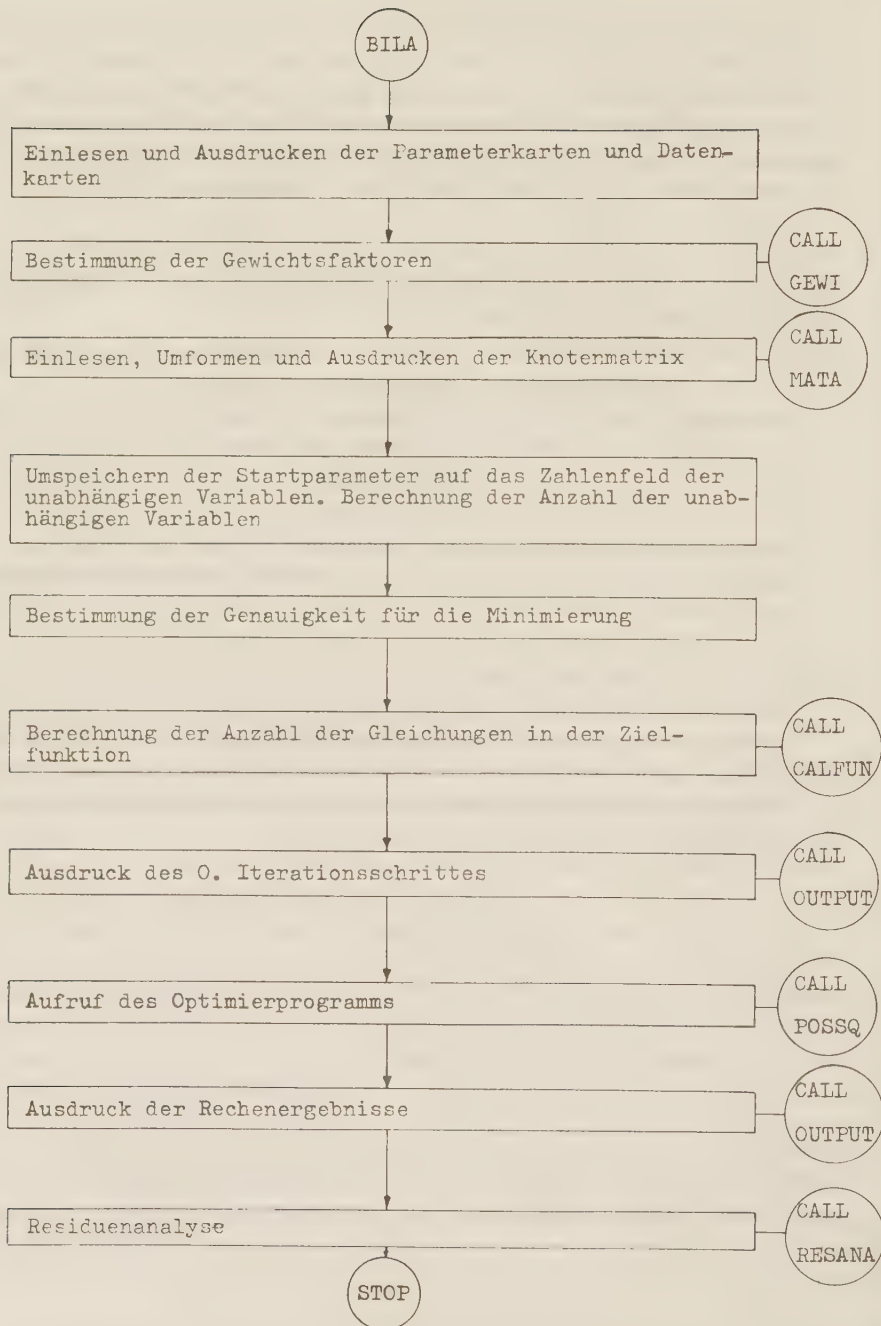
Dazu sollen ca. 95% der fehlerausgeglichenen Meßwerte innerhalb der 95% Schranke der Normalverteilung liegen.

b) Ist die Gewichtung richtig vorgenommen worden?

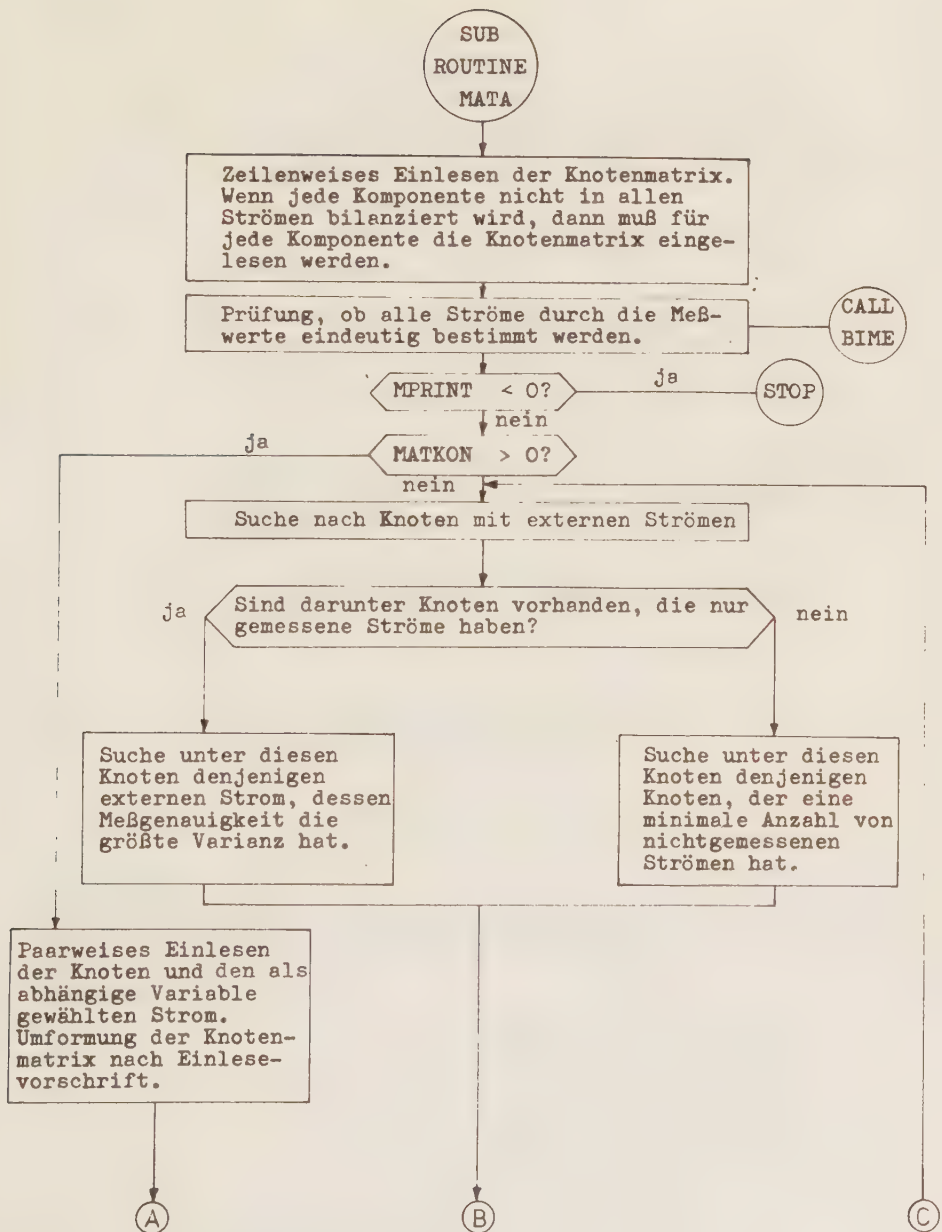
Dazu sollen die Residuen der einzelnen Ströme und Komponenten nicht konzentriert an einer Stelle der Residuentabelle vorkommen, sondern gut verteilt.

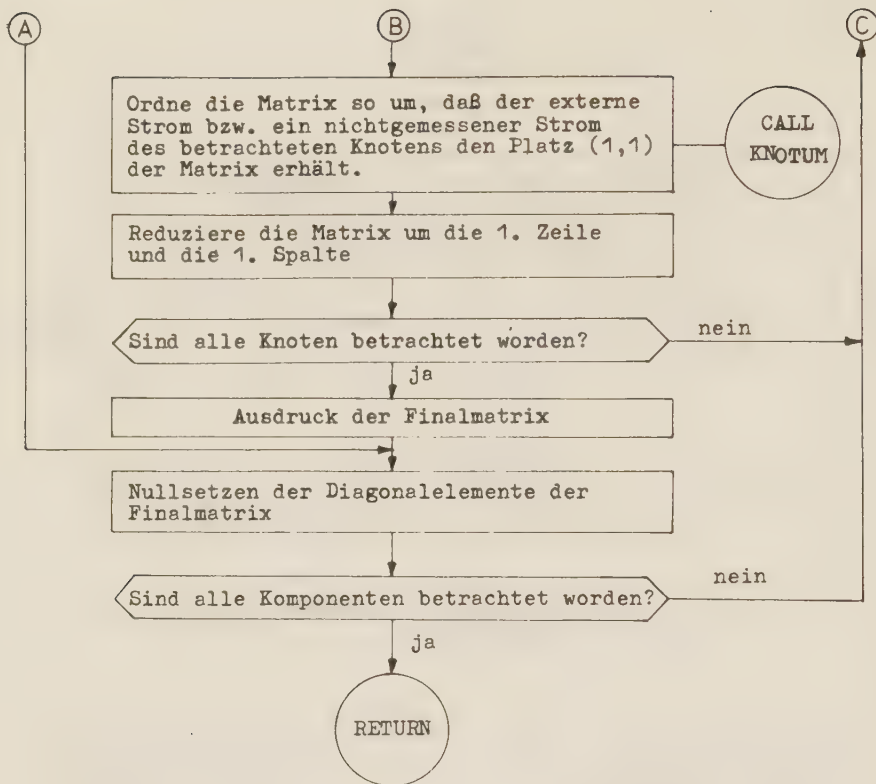
c) Sind Ausreißer vorhanden?

Dazu werden einzelne oder mehrere Meßwerte, deren Residuen den größten Betrag haben, als Unbekannte betrachtet und in den Datenkarten gleich Null gesetzt. Durch Signifikanztests kann festgestellt werden, ob die Annahme, daß Ausreißer vorhanden sind, nicht zurückgewiesen werden kann [27] .

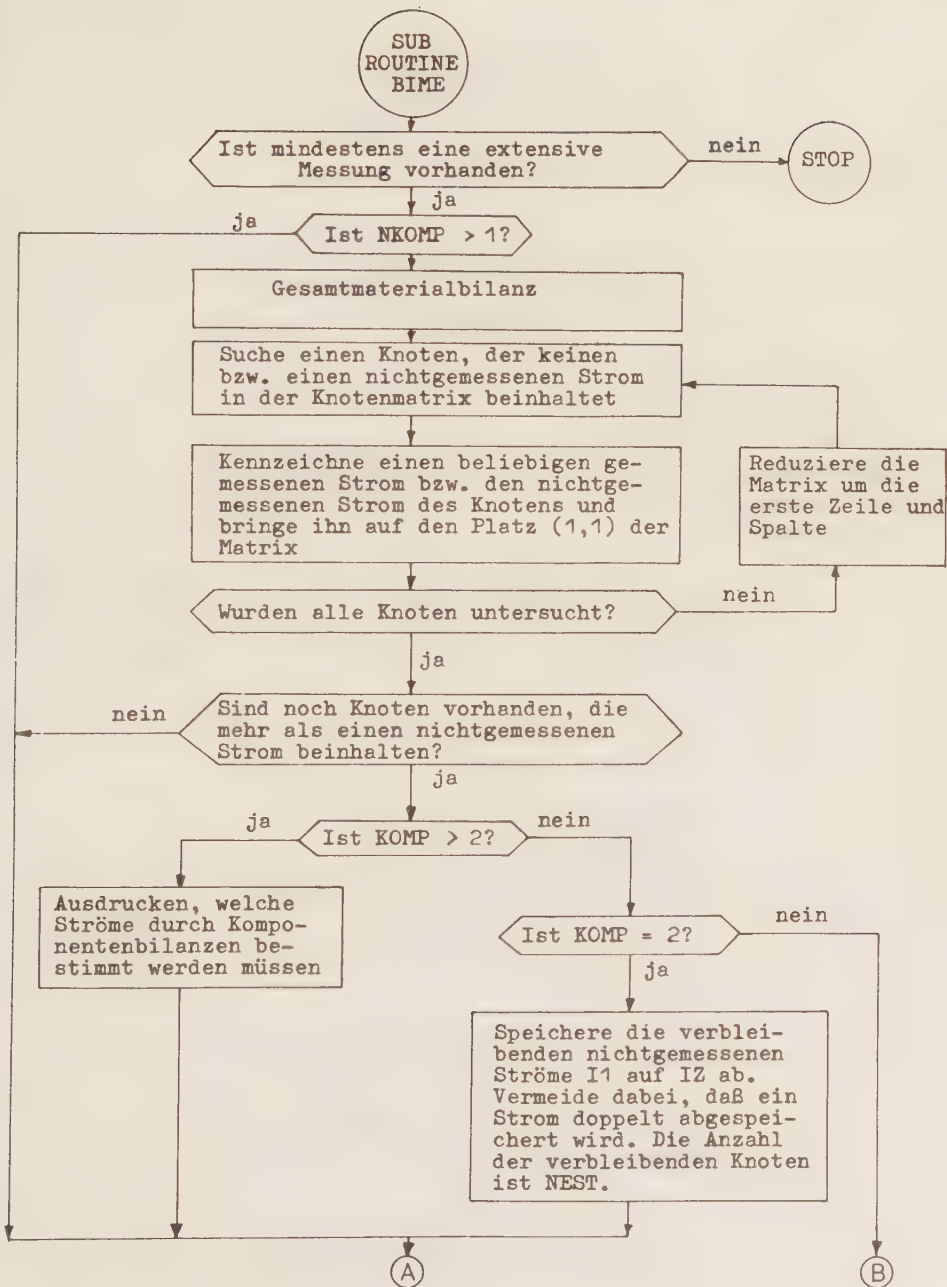


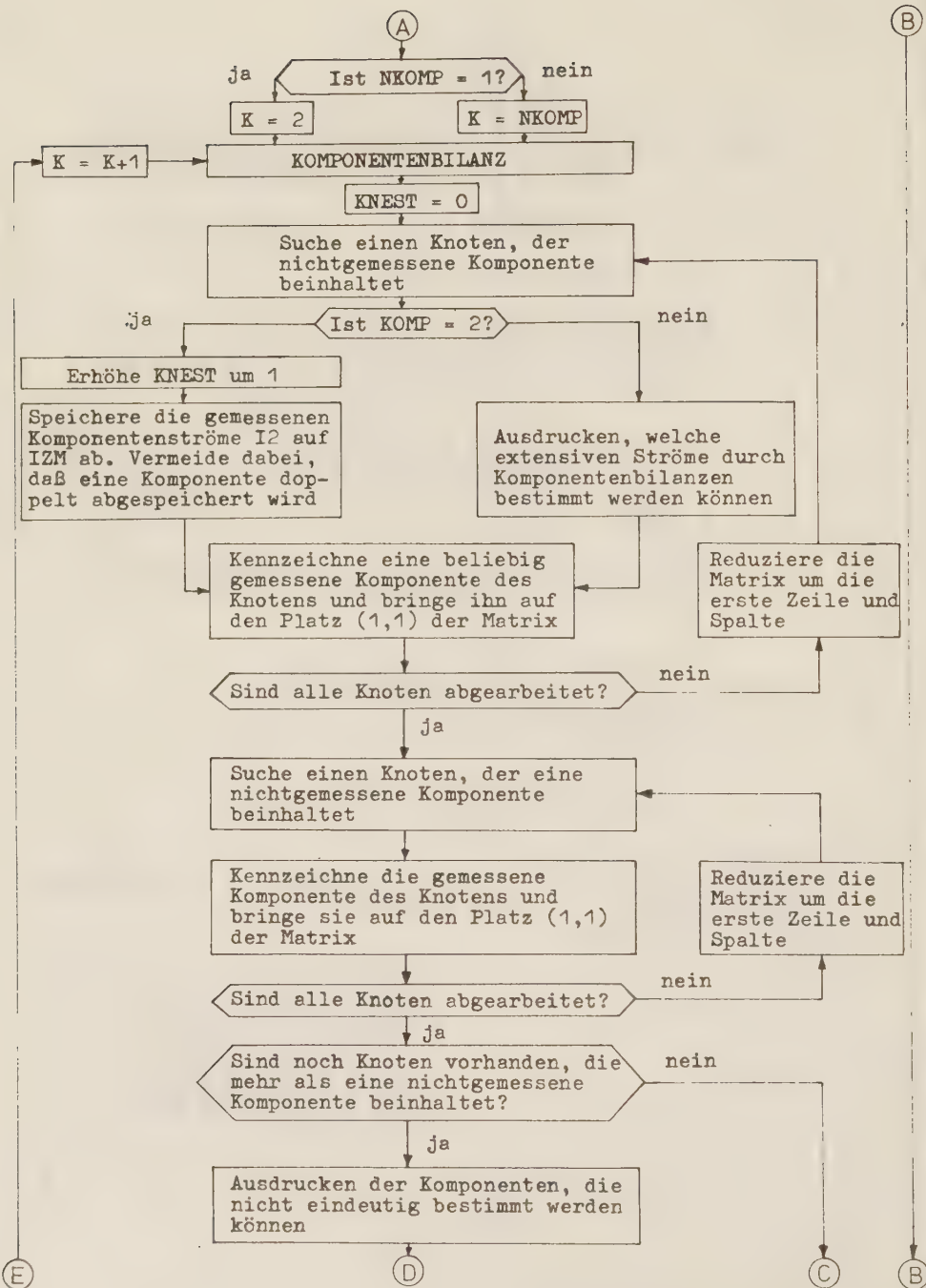
Fließbild 1 für das Hauptprogramm BILA

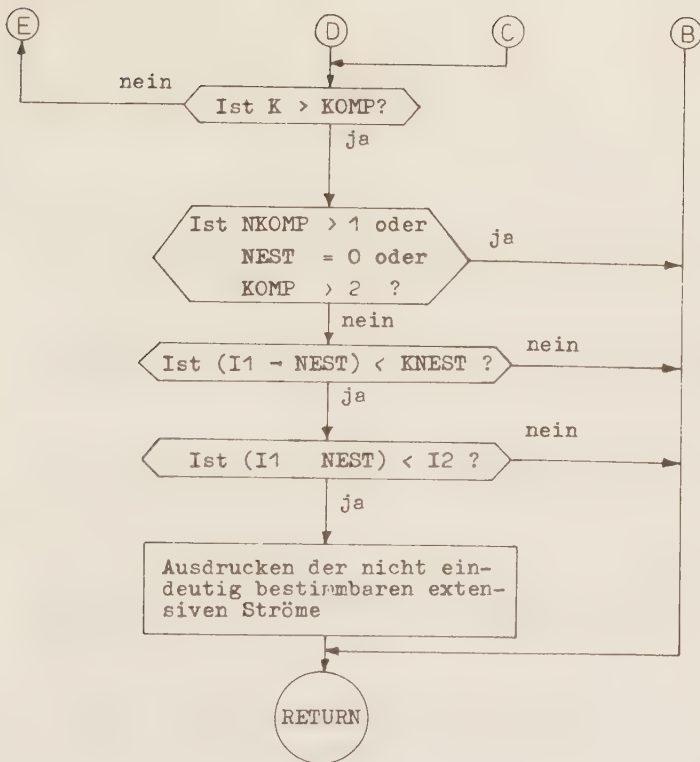




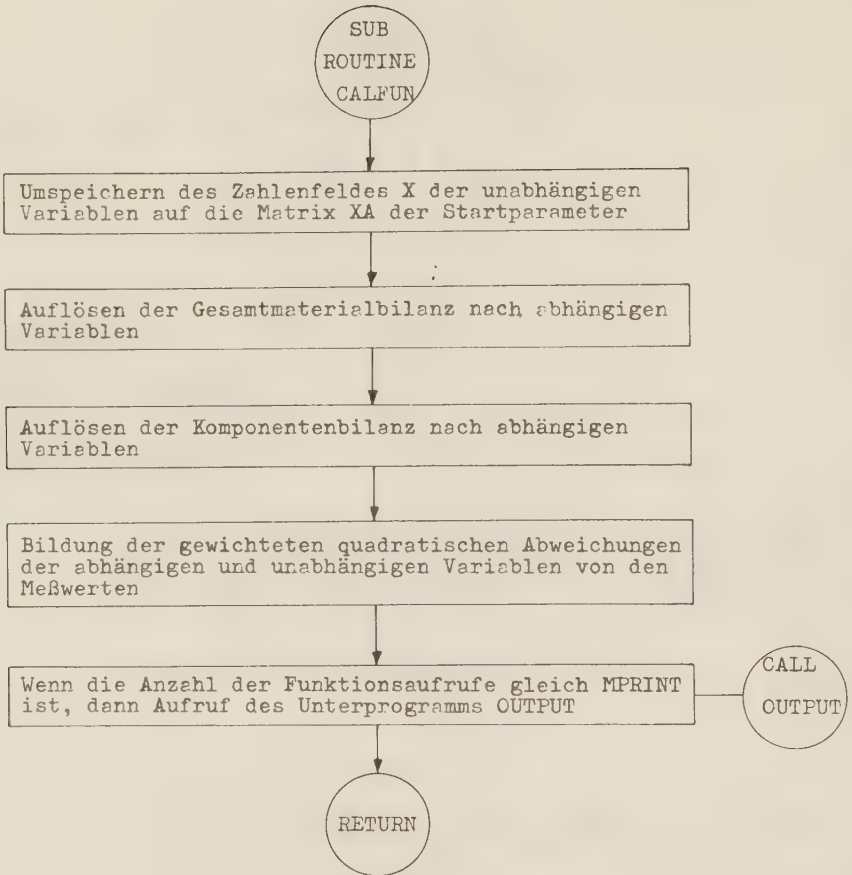
Fließbild 2 für das Umstellen der Knotenmatrix im Unterprogramm MATA



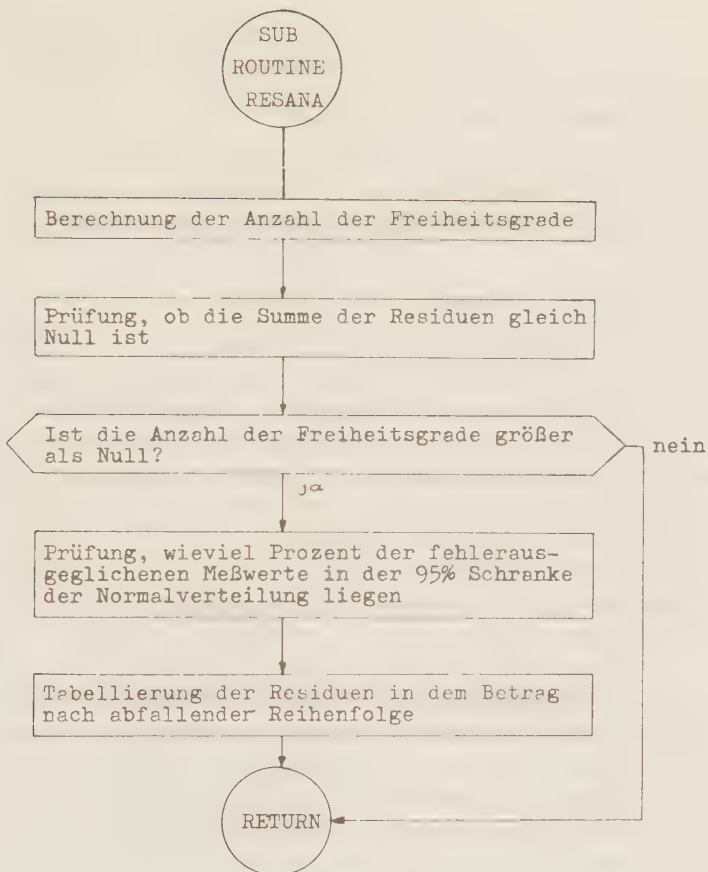




FlieBbild 3: Prüfung in BIME, ob alle Materialströme durch die Meßwerte eindeutig bestimmt werden.



Fließbild 4 des Funktionsunterprogramms CALFUN



Fließbild 5 der Residuenanalyse in RESANA

7. Rechenbeispiele

Im ersten Rechenbeispiel sind in Analogie zum Beispiel der Abb. 2.8 die wahren Werte der Trenneinheit in Abb. II.I bekannt und Meßwerte wurden in Tabelle II.I durch die Fehler

0; + 0,0005; - 0,0005; 0; + 0,0005;

erzeugt (im Beispiel der Abb. 2.8 wurden Meßfehler durch Zufallszahlen erzeugt). In der Tabelle II.I sind weiterhin die Rechenergebnisse aufgeführt und in der "Zielscheibe" in Abb. II.2 sind die prozentualen Abweichungen vom (nicht bekannten wahren Wert) für den Gesamtmaterialstrom 1 graphisch dargestellt. Auch in diesem Rechenbeispiel führt die Minimierung der Fehlerquadrate auf die besten Ergebnisse. Beinahe ebenso gut schneidet die Mittelwertbildung der drei Ergebnisse aus gesamtmaterialbilanz mit einer Komponentenbilanz ab.

Als zweites Rechenbeispiel in Abb. II.3 wurde eine technische Bilanzierung aus der Flotationsanlage Meggen gewählt, in der nur 4 der 14 Gesamtmaterialströme aber in allen Strömen die Gewichtsanteile einer Komponente gemessen wurden (Tabelle II.II). Die Methode der Mittelwertbildung würde auf eine hohe Anzahl von Lösungen der Bilanzgleichungen führen. Mit der Minimierung der gewichteten Fehlerquadrate wurden die in Tabelle II.II aufgeführten Rechenergebnisse erzielt. Durch eine Residuenanalyse wurde festgestellt, daß sich mit einem Signifikanzlevel von 95% keine Ausreißer unter den Meßwerten befinden. Die Rechenzeit des Computers CDC 3300 betrug ca. 0,6 min..

Im dritten Rechenbeispiel der Abb. II.4 wird eine technische Bilanzierung aus der Flotationsanlage Meggen mit

Tabelle II.1

Strom	Komp.	wahre Werte	Meßwerte	Start- parameter	Mittelwert (Kap.2.3.2.1)	Min.v. $\underline{\delta}$ (Kap.2.3.2.2)	F_2, F_3, F_4 (Kap.2.3.2.3)
1		100	-	50	89,13	75,29	89,330
2		3	3	3			3,000
3		97	-	47	86,13	72,35	86,330
1	1	0,0985	0,0990	0,0990			0,09864
1	1	0,05	0,0495	0,0495			0,04951
1	1	0,1	0,1000	0,1000			0,10030
2	2	0,0112	0,0117	0,0117			0,01151
2	2	0,05	0,0495	0,0495			0,04951
2	2	0,01	0,0100	0,0100			0,01019
1	3	0,4012	0,4017	0,4017			0,4013
2	3	0,44	0,4295	0,4295			0,4295
3	3	0,4000	0,4000	0,4000			0,4004
Anzahl der Funktionsaufrufe:					6	13	63 bzw. 343 bzw. 97

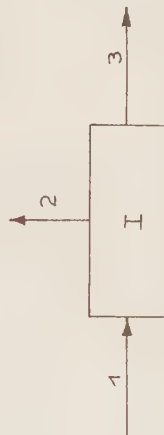


Abb. II.1 Blockschaltbild der Trenneinheit

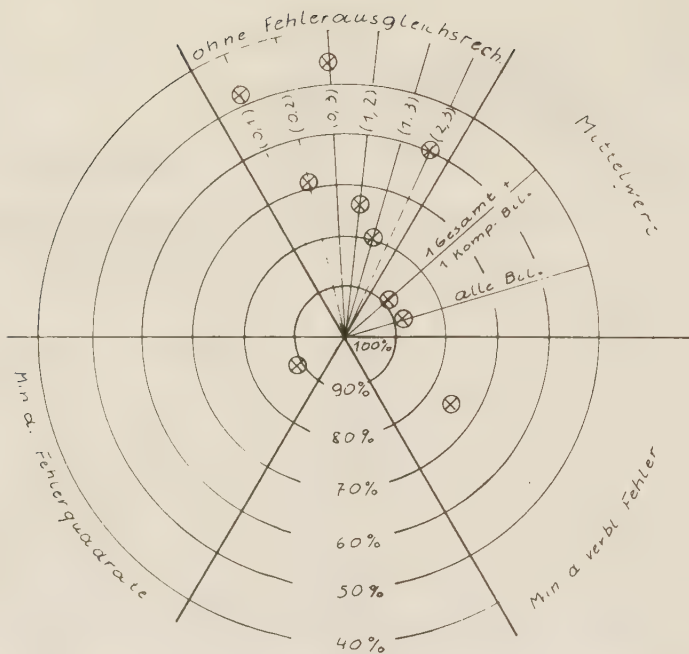


Abb. II.2 Prozentuale Abweichung der Rechenergebnisse vom (nicht bekannten) wahren Wert

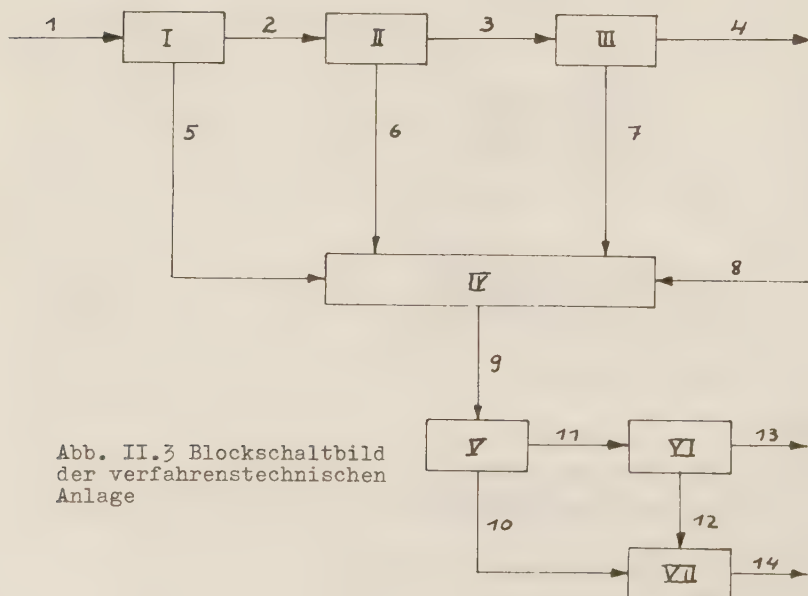


Abb. II.3 Blockschaltbild der verfahrenstechnischen Anlage

13 Knoten und 26 Strömen mit je 4 Komponenten berechnet. Insgesamt sind somit 104 Variable im Bilanzraum vorhanden, die durch das Einsetzverfahren im Abschnitt 2.3.2.3.4 auf 52 unabhängige Variable reduziert werden. Die Rechenzeit zur Minimierung der 52-dimensionalen Zielfunktion $F_4(\underline{x})$ in Gleichung (2.19) betrug 6,25 min. Mit einem Signifikanzlevel von 99% wurden die beiden Meßwerte der ersten Komponente des ersten Stroms und die 2. Komponente des 13. Stroms als Ausreißer eliminiert.

Tabelle II.II

Strom	Meßwerte		"beste"Schätzwerte	
	Gesamt. t/h	Komp. Gew. %	Gesamt. t/h	Komp. Gew. %
1	78,4	1,50	78,396	1,478
2	-	2,23	97,501	2,125
3	-	2,03	96,451	2,060
4	-	1,02	77,887	1,044
5	-	4,66	19,105	4,783
6	-	8,16	1,050	8,154
7	-	6,44	18,564	6,321
8	0,81	7,04	0,810	7,028
9	-	32,90	1,318	30,514
10	-	50,94	0,419	50,965
11	-	21,00	0,899	20,966
12	-	29,88	0,464	29,917
13	0,435	11,10	0,435	11,418
14	0,883	37,77	0,883	39,914

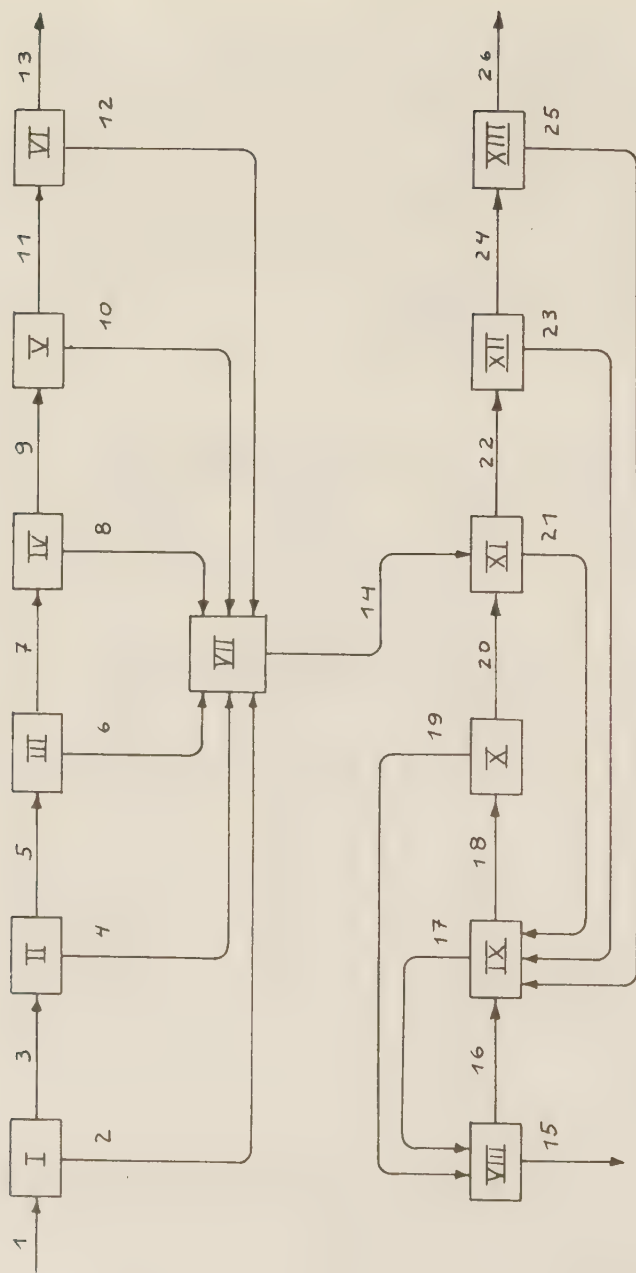


Abb. II.4 Blockschaltbild der verfahrenstechnischen Anlage

Tabelle II.III

Strom	Meßwerte				"beste" Schätzwerte			
	Gesamt. t/h	Komp.-1 Gew. %	Komp.-2 Gew. %	Komp.-3 Gew. %	Gesamt. t/h	Komp.-1 Gew. %	Komp.-2 Gew. %	Komp.-3 Gew. %
1		(8,08)	1,46	38,77	116,032	9,381	1,313	39,133
2	3,6	5,42	6,27	41,13	3,580	5,318	6,039	41,086
3		9,57	1,26	39,40	112,452	9,510	1,162	39,071
4	3,43	5,63	4,50	41,76	3,412	5,530	4,389	41,728
5		9,70	1,14	39,13	109,040	9,635	1,061	38,987
6	2,62	5,40	3,71	42,69	2,624	5,327	3,662	42,669
7		9,90	0,95	38,87	106,416	9,741	0,997	38,897
8	2,277	4,89	3,72	44,06	2,291	4,834	3,660	44,041
9		9,82	0,90	38,77	104,125	9,849	0,936	38,783
10	2,21	5,58	3,34	44,72	2,200	5,518	3,288	44,702
11		9,94	0,83	38,23	101,925	9,942	0,888	38,656
12	1,96	5,35	3,13	44,83	1,956	5,297	3,076	44,805
13		9,80	(1,07)	38,88	99,970	10,033	0,845	38,535
14		2,64	19,53	41,06	16,064	5,321	4,224	42,851
15	0,875	2,79	5,75	45,32	0,891	2,575	19,942	41,125
16		2,77	19,72	40,53	0,311	2,797	5,782	45,384
17	0,748	3,07	5,31	45,52	0,738	2,753	19,476	40,777
18		2,43	11,78	44,52	1,535	2,990	5,947	45,154
19	0,476	3,31	3,98	45,32	0,464	2,441	11,190	44,535
20		2,88	14,51	42,63	1,071	3,229	3,674	45,422
21	0,703	5,07	3,69	43,06	0,708	2,964	14,561	42,731
22		2,92	10,32	43,46	16,426	5,286	3,743	43,024
23	0,692	2,27	7,49	42,22	0,701	2,998	10,350	43,562
24		2,75	3,34	44,22	15,725	5,388	3,448	43,000
25	0,549	5,38	3,03	42,79	0,553	2,806	7,494	44,300
26					15,172	5,482	3,301	42,952

```

C      PROGRAM BILA
C
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,FC, MCF,MPRINT,MGL,MATKON
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
COMMON /B3/ KNOTEN(8),KK(13,4)
DIMENSION F(90), X(52),F(52)
WRITE(1,1117)
1117  FORMAT(11H INSTITUT FUEP TECHNISCHE CHEMIE 1 DER UNIVERSITAET ERL
LANGEN -UEERNBERG PROGRAMM FUER FEHLERAUSGLEICHRECHNUNG//)
C
C      EINGLESSEN UND AUSSCHREIBEN DER DATEN
C
1000  READ(6,1010)NSTROM,NKOMP,KOMP, KOMAX,MAXFUN,MPRINT,ESCALE,EPS
1010  FORMAT(6I5,2E10,1,15)
WRITE(1,1015) NSTROM,NKOMP,KOMP, KOMAX,MAXFUN,MPRINT,ESCALE,EPS
1015  FORMAT(29H ANZAHL DER STROEME =,I6/
2      29H ERSTE KOMPONENTE NKOMP=,I6/
2      29H LETZTE KOMPONENTE KOMP =,I6/
2      29H GESAMTZAHL KOMAX=,I6/
3      29H ANZAHL DER FUNKTIONSAUFRUFE=,I6/
4      29H ANZAHL DER FUNKTIONSAUFRUFE /
5      29H ZUM AUSDRUCK DER ERGEBNISSE=,I6/
6      29H SCHRITTWEITE =,E10,2/
7      29H GENAUIGKEIT =,E10,2)
READ(6,1020) (KORA(K),K=1,KOMP)
WRITE(1,1023) (KORA(K),K=1,KOMP)
1020  FORMAT(25I3)
1023  FORMAT(///33H INDIZIERUNG DER GEWICHTSFAKTOREN //25I5)
READ(6,1016) (KNOTEN(K),K=1,KOMP)
DO 4 K=1,KOMP
WRITE(1,1017) K,KNOTEN(K)
1016  FORMAT(25I3)
1017  FORMAT(//29H ANZAHL DER BILANZEN FUER DIE ,I3,13H,KOMPONENTE= ,I5)
K1=KOMAX
WRITE(1,1025)
1025  FORMAT(//30X,16H GESAMTDURCHSATZ 14X,13H 2,KOMPONENTE ,7X,
1 13H 3,KOMPONENTE ,7X, 13H 4,KOMPONENTE ,7X,13H 5,KOMPONENTE )
C
DO 1 J=1,NSTROM
READ(6,1035) (GA(J,K),K=1,K1), (XA(J,K),K=1,K1)
1035  FORMAT(8F10,5)
WRITE(1,1040) J, (GA(J,K),K=1,K1)
1040  FORMAT(21H-EINGABEDATEN STROM,13,6X,(5(F12,5,8X)/30X,5(F12,5,8
1X)))
DO 5 K=J,KOMP
IF( XA(J,K).LT,1.E-10) XA(J,K)= GA(J,K)
IF(K.L.NKOMP) XA(J,K)=GA(J,K)
6  CONTINUE
WRITE(1,1042) J, (XA(J,K),K=1,K1)
1042  FORMAT(21H STARTPARAMETER STROM,13,6X,(5(F12,5,8X)/30X,5(F12,5,
18X)))
1  CONTINUE

```

```

C      GEWICHTSFAKTOREN FUEER DEN GESAMTDURCHSATZ UND DIE GEWICHTSANTEILE
C
C      CALL GEWI
C
C      MATRIX A(J,K) DER VORZEICHEN
C
C      CALL M-TA
C
C      UMSPEICHERN DER UNABHAENGIGEN VARIABLEN
C
      NX=N
      DO 16 K=NKOMP,KOMP
      KN=KNOWEN(K)+1
      DO 14 J=KN,NSTROM
      M=NS(J,K)
      NX=NX+1
      X(NX)=A(M,K)
14      CONTINUE
16      CONTINUE
C
C      GENAUIGKEIT FUEER DAS MINIMUM
C
      DO 18 KL=1,NX
18      E(KL)= X(KL)*EPS
C
C      ANZAHL DER FUNKTIONSWERTE
C
      CALL C-HFUN (F,X)
      WRITE(1,1083) MGL,NX
1083  FORMAT(//// 26H ANZAHL DER MESSWERTE IST ,I6//
1      1 25H ANZAHL DER VARIABLEN IST ,I6)
C
C      AUSDRUCK DES J. ITERATIONSSCHRITTES
C
      FF=0.
      DO 33 KL=1,MGL
33      FF=FF+E(KL)**2
      MC=0
      CALL OUTPUT (F)
      WRITE(1,1088)
1088  FORMAT(1H1)
C
C      AUFRUF DES OPTIMIERPROGRAMMES
C
      CALL POSSQ(F, X,E,ESCALE,0,MAXFUN,NX)
      CALL OUTPUT (F)
      CALL RESANA(F,NX)
      WRITE(1,1095)
1095  FORMAT(/// * ENDE DES PROGRAMMS*)
999  STOP
      END

```

```

SUBROUTINE OUTPUT (F)
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,MC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
DIMENSION F(90),STROM(8)

C
WRITE(1,1085)MC , FF,(F(IK),IK=1,MGL)
1085 FORMAT(///32H ANZAHL DER FUNKTIONSAUFRUFE IST,16/17H SUM OF SQUAR
ZES =, E30.10//15H FUNKTIONSWERTE/(10E13.4))
WRITE(1,1055)
1055 FORMAT(///10H PARAMETER)
WRITE(1,1025)
DO 26 J=1,NSTROM
DO 15 K=1,KOMP
15 STROM(K)=XA( J,K)
WRITE(1,1065) J, (STROM(K),K=1,KOMP)
1065 FORMAT(/15X,5HSTROM,13,7X,(5(F12,5,8X)/35X,5(F12,5,8X)))
26 CONTINUE
WRITE(1,1075)
1075 FORMAT(///15H MATERIAL (T/H))
WRITE(1,1025)
DO 28 J=1,NSTROM
STROM(1)=XA( J,1)
DO 27 K=2,KOMP
27 STROM(K)=XA( J,1)*XA( J,K)
28 WRITE(1,1065) J, (STROM(K),K=1,KOMP)
MCF=0
RETURN
1025 FORMAT( 30X,16H GESAMTDURCHSATZ ,4X,13H 2.KOMPONENTE ,7X,
1 13H 3.KOMPONENTE ,7X, 13H 4.KOMPONENTE ,7X,13H 5.KOMPONENTE )
END

SUBROUTINE CALFUN( F,X)
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,MC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
COMMON /B3/ KNOTEN(8),NK(13,4)
DIMENSION F(90), X(82)

C
C UNSPEICHERN DER UNABHAENGIGEN VARIABLEN
C
NX=1
DO 16 K=NKOMP,KOMP
KN=KNOTEN(K)+1
DO 14 J=KN,NSTROM
NX=NX+1
M=NS(J,K)
XA(M,K)=X(NX)
14 CONTINUE
16 CONTINUE

C
C AUFLÖSUNG DER BILANZGLEICHUNGEN NACH ABHAENGIGEN VARIABLEN
C
C GESAMTSTOFFBILANZ
IF(NKOMP.GT.1) GOTO 31

```

```

      KNOT=KNOTEN(1)
      DO 30 I=1,KNOT
      S=.
      DO 25 J=1,NSTROM
      IK=NS(J,1)
      S=S      +XA(IK,1)*FLOAT(L(J,1,M))
25    CONTINUE
      IK=NS(I,1)
      XA(IK,I)=-S
30    CONTINUE
      C      KOMPONENTENBILANZ
31    CONTINUE
      NKO=2
      IF (NKO.P.GT.1) NKO=NKOMP
      DO 40 K=NKO,KOMP
      KNOT=KNOTEN(K)
      DO 38 I=1,KNOT
      S=.
      DO 35 J=1,NSTROM
      IK=NS(J,K)
      S=S      +XA(IK,K)*XA(IK,1)*FLOAT(L(J,K,M))
35    CONTINUE
      IK=NS(I,K)
      XA(IK,I)=-S/XA(IK,1)
38    CONTINUE
40    CONTINUE
      C
      C      SUM OF SQUARES
      C
      NF=.
      DO 71 K=NKOMP,KOMP
      DO 70 J=1,NSTROM
      IF (GA(J,K).LT.1.E-10) GOTO 70
      NF=NF+J
      F(NF)=(XA(J,K)-GA(J,K))*BA(J,K)
70    CONTINUE
71    CONTINUE
      C
      C      AUSSCHLIEß DER ERGEBNISSE
      C
      MCF=MCF+1
      IF (MCF.EQ.MPRINT)          CALL OUTPUT(F)
      MGL=NF
      RETURN
      END

      SUBROUTINE GEWI
      C      GEWICHTSFAKTOREN FUER DIE KOMPONENTEN
      COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF=0,C, MCF,MPRINT,MGL
      COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
      DO 24 J=1,NSTROM
      DO 20 K=NKOMP,KOMP
      BA(J,K)=0.

```

```

IF (GA(J,K),LT,1.E-10) GOTO 20
IF (KOR1(K),EQ,1) GOTO 10
IF (KOR2(K),EQ,2) GOTO 15
IF (KOR3(K),EQ,3) GOTO 16
IF (KOR4(K),EQ,4) GOTO 17
IF (KOR5(K),EQ,5) GOTO 18

C
C HOX 1
C
C HOX 2
C
C
C GEWICHTSFAKTOREN FUER DEN GESAMTDURCHSATZ
C
10 CONTINUE
   BA(J,K)=1./(.001*GA(J,K))
   GOTO 2

C
C ZINK
C
15   HA(J,K)=1./(-1.281F-03*GA(J,K)**2 +1.859E-03*GA(J,K) +9.66F-05)
   GOTO 2

C
C BLEI
C
16   HA(J,K)=1./(-23.535*GA(J,K)**4 +27.539*GA(J,K)**3 -10.649*GA(J,K)
1   **2 +1.9538*GA(J,K))
   BA(J,K)=BA(J,K)*100.
   GOTO 2

C
C SCHWEFEL
C
17   BA(J,K)=1./0.0167
   GOTO 2

C
C GEWICHTSFAKTOREN FUER DIE SIEBANALYSEN
C
18   BA(J,K)=1./0.01
   GOTO 2

21 CONTINUE
24 CONTINUE
   RETURN
   END

SUBROUTINE MATA
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,C, MCF,MPRINT,MGL,MATKON
COMMON /B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
COMMON /B3/ KNOTEN(8),NK(13,4)
COMMON /B4/ Z(37),ZM(37)
COMMON /B5/ I7M(37),IZ(37)
INTEGER Z,ZM

C
C EINLESEN DER KNOTENMATRIX

```

```

C
DO 17 K=NKOMP,KOMP
  KNOT=KNOTEN(K)
  IF(K.EQ.NKOMP) GOTO 7
  DO 5 KP=NKOMP,KOMP
    IF(KNOTEN(KP)-KNOTEN(NKOMP)) 7,5,7
5  CONTINUE
  GOTO 17
7  CONTINUE
  WRITE(1,1049) K
1049 FORMAT(/// * KNOTENMATRIX DER*,I3,*,KOMPONENTE*)
  DO 6 J=1,NSTROM
6   NS(J,NKOMP)=J
  DO 9 M=1,KNOT
9   NK(M,NKOMP)=M
  WRITE(1,1061) (NS(J,NKOMP),J=1,NSTROM)
1061 FORMAT(/6X,40I3)
  WRITE(1,1062)
1062 FORMAT(1H )
  DO 8 M=1,KNOT
  READ(6,1048) (L(J,K,M),J=1,NSTROM)
  WRITE(1,1050) NK(M,K), (L(J,K,M),J=1,NSTROM)
1048 FORMAT(40I2)
1050 FORMAT(I3,3X,40I3)
8   CONTINUE
  GOTO 17

C
C  UMSTELLEN DER KNOTENMATRIX
C
11  CONTINUE
  IF(K.EQ.NKOMP) GOTO 15
  DO 12 K=1,KNOT
12  NK(M,K)=NK(M,K-1)
  DO 14 J=1,NSTROM
  DO 13 K=1,KNOT
13  L(J,K,M)=L(J,K-1,M)
14  NS(J,K)=NS(J,K-1)
15  CONTINUE
17  CONTINUE

C
C  PRUEFUNG, OB ALLE STROEME DER BILAN EINDEUTIG BESTIMMT WERDEN
C  KOENNE
C
  CALL BIME
  IF(MPRINT.LT.0) STOP
  IF(MATKON.GT.0) GOTO 2001

C
C  BILANZIERUNG DER KNOTEN MIT EXTERNEN STROEMEN. AUFLÖSUNG NACH
C  EXTERNEM STROM ODER UNBEKANNTEM STROM
C
DO 100 K=NKOMP,KOMP
  M1=0
  NVAR=0
18

```

```

NVARIA=0
M1=M1+1
IF ((M1-1).EQ.KNOT)      GOTO 500
19  CONTINUE
DO 40 J=M1,NSTROM
NSPALT=0
C   SUCH E NACH EXTERNEN STROEMEN
DO 20 I=M1,KNOT
IF (L(J,K,M).EQ.0)      GOTO 20
NSPALT=NSPALT+1
20  CONTINUE
IF (NSPALT.NE.1)      GOTO 40
DO 38 I=M1,KNOT
IF (L(J,K,M).EQ.0)      GOTO 38
NV=0
C   SUCH E NACH UNGEMESSENEN STROEMEN
DO 23 MJ=M1,NSTROM
IF (L(MJ,K,M).EQ.0)      GOTO 23
M9=NS(MJ,K)
IF (GA(M9,K).GE.1.E-10)      GOTO 23
NV=NV+1
23  CONTINUE
C   AUFLÖSUNG NACH EXTERNEN STROEMEN
IF (NV.EQ.0)      GOTO 39
C   AUFLÖSUNG NACH UNGEMESSENEN STROEMEN
IF (NV.NE.NVAR)      GOTO 40
DO 25 MJ=M1,NSTROM
IF (L(MJ,K,M).EQ.0)      GOTO 25
M9=NS(MJ,K)
IF (GA(M9,K).LT.1.E-10)      GOTO 27
25  CONTINUE
WRITE (-1,966)
966 FORMAT (1H1,'DIE MATRIX L(MJ,K,M) IST IN DATA FALSCH AUFGELÖST*')
GOTO 4+9
27  J=MJ
GOTO 41
38  CONTINUE
GOTO 4
39  NVARIA=NVARIA+1
Z(NVARIA)=J1
ZM(NVARIA)=M
40  CONTINUE
IF (NVAR.EQ.0.AND.NVARIA.GT.0)      GOTO 62
NVAR=NVAR+1
GOTO 1+
41  CONTINUE
C
C   UMSPEICHERN DER KNOTENMATRIX
C
CALL KNOTUM (K,KNOT.M1,J,M)
GOTO 10
C
C   SUCH E NACH DEM STROM MIT MAXIMALER VARIANZ

```

```

C
62  VARIA=1.
    DO 34 ML=1,NVARIA
    M9=Z(ML)
    IK=NS(M9,K)
    IF(1./DA(IK,K) .LE. VARIA) GOTO 34
    J=M9
    M=ZM(ML)
    VARIA= 1./BA(IK,K)
34  CONTINUE
    GOTO 41
449  STOP
C
C  AUSDRUCK DER FINALMATRIX
C
500  CONTINUE
    WRITE(61,1056) K
1056  FORMAT(/25H FINALMATRIX L(J,K,M) DER,I2, 11H.KOMPONENTE)
    WRITE(61,1061) (NS(J,K),J=1,NSTROM)
    WRITE(61,1062)
    DO 180 M=1,KNOT
    DO 171 J=1,NSTROM
    IF(L(J,K,M).EQ.0) L(J,K,M)=ABS(L(J,K,M))
171  CONTINUE
    WRITE(61,1050) (L(J,K,M),J=1,NSTROM)
180  CONTINUE
1000 CONTINUE
C
C  NULLSETZEN DER DIAGONALELEMENTE DER MATRIX L(J,K,M)
C
1001 CONTINUE
    DO 210 K=NKOMP,KOMP
    KNOT=KNOTEN(K)
    DO 211 M=1,KNOT
    L(M,K,M)=0
210  CONTINUE
    RETURN
C
C  AUFLÖSUNG DER KNOTENMATRIX NACH DATENKARTEN
C
2001 CONTINUE
    DO 2200 K=NKOMP,KOMP
    KNOT=KNOTEN(K)
    READ(6,2112) (IZM(M),IZ(M), M=1,KNOT)
2112  FORMAT(20I4)
    M1=0
2115  M1=M1+1
    IF((M1-1).EQ.KNOT) GOTO 2190
    DO 212 M=M1,KNOT
    IF(IZM(M1).EQ.NK(M,K))GOTO 2125
2120  CONTINUE
    GOTO 449
2125  DO 213 J=M1,NSTROM

```

```

IF (IZ(11),EQ,NS(J,K)) GOTO 2135
2130 CONTINUE
GOTO 4+9
2135 CALL KNOTUM (K,KNOT,M1,J,M)
GOTO 2115
2190 WRITE(61,1056) K
WRITE(61,1061) (NS(J,K),J=1,NSTROM)
WRITE(61,1062)
DO 2192 M=1,KNOT
DO 2191 J=1,NSTROM
IF (L(J,K,M).EQ. 0) L(J,K,M)=ABS(L(J,K,M))
2191 CONTINUE
2192 WRITE(61,1050) NK(M,K),(L(J,K,M),J=1,NSTROM)
IF (MATKON,EQ.1) GOTO 2220
2200 CONTINUE
GOTO 1+01
2220 M9=NKOMP+1
DO 2230 K=M9,KOMP
DO 215+ J=1,NSTROM
NS(J,K)=NS(J,K-1)
DO 215+ M=1,KNOT
2154 L(J,K,M)=L(J,K-1,M)
DO 2155 M=1,KNOT
2155 NK(M,K)=NK(M,K-1)
2230 CONTINUE
GOTO 1+01
975 FORMAT(///30H BILANZGLEICHUNGEN NUR BIS ZUR ,13,16H ZEILE UMGEGFORM
17)
985 FORMAT(///38H MATRIX L(J,K,M) IST FALSCH EINGELESEN )
END

SUBROUTINE BIME
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,IC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
COMMON /B3/ KNOTEN(8),NK(13,4)
COMMON /B5/ IZM(37),IZ(37)
C PROGRAMM ZUR PRUEFUNG, OB EINE MATERIALBILANZ, DIE AUF EXTENSIVEN
C UND INTENSIVEN MESSUNGEN BERUHT,EINDEUTIG LOESBAR IST
C
C ABFRAGE, OB MINDESTENS EINE EXTENSIVE MESSUNG VORLIEGT
C
K=1
DO 215 J=1,NSTROM
IF(GA(J,K).GT.1.E-10) GOTO 218
215 CONTINUE
WRITE(61,1071)
1071 FORMAT( *1DIE BILANZ ENTHAEFT KEINEN EXTENSIVEN MESSWERT UND HAT D
15ESHAB NUR DIE TRIVIALE LOESUNG*)
STOP

C
C GESAMTMATERIALBILANZ. KENNZEICHNUNG DER STROEME IN IZ, DIE NICHT
C ALLEIN DURCH DIE GESAMTBILANZ ZU BESTIMMEN SIND

```

```

C
218 IF (NKOMP.GT.1) GOTO 272
    NEST=0
    NSPALT=0
    KNOT=KNOTEN(K)
    M1=0
225 M1=M1+1
    IF ((M1-1).EQ.KNOT) GOTO 271
227 DO 240 M=M1,KNOT
    KEIMES=0
    DO 230 J=M1,NSTROM
    M9=NS(J,K)
    IF (L(J,K,M).NE.0 .AND. GA(M9,K).LT.1.E-10) KEIMES=KEIMES+1
230 CONTINUE
    IF (KEIMES.GT.NSPALT) GOTO 240
    IF (KEIMES-1) 232,236,240
C
232 DER KNOTEN HAT NUR GEMESSENE STROEME
    DO 233 J=M1,NSTROM
    IF (L(J,K,M) .NE. 0) GOTO 234
233 CONTINUE
234 CALL KNOTUM(K,KNOT,M1,J,M)
    GOTO 225
C
    DIESE KNOTEN HAT NUR EINEN NICHTGEMESSENEN STROM
236 DO 239 J=M1,NSTROM
    M9=NS(J,K)
    IF (L(J,K,M).NE.0 .AND. GA(M9,K).LT.1.E-10) GOTO 237
    GOTO 239
237 CALL KNOTUM(K,KNOT,M1,J,M)
    GOTO 245
239 CONTINUE
240 CONTINUE
    IF (NSPALT.GT.1) GOTO 250
    NSPALT=NSPALT+1
    GOTO 227
C
    DIESE KNOTEN HAT MEHR ALS EINEN NICHTGEMESSENEN STROM
250 NEST=KNOT-M1+1
    I1=0
    WRITE(01,1072)
1072 FORMAT(*-DIE GESAMTMATERIALBILANZ IST NICHT ALLEIN DURCH EXTENSIV
1  IE MESSIERTE LOESBAR*)
    DO 270 M=M1,KNOT
    DO 260 J=M1,NSTROM
    M9=NS(J,K)
    IF (L(J,K,M).NE.0 .AND. GA(M9,K).LT.1.E-10) GOTO 255
    GOTO 260
C
    ABSPEICHERN DER STROEME IZ
255 DO 257 I=1,I1
    IF (IZ(I).EQ.M9) GOTO 260
257 CONTINUE
    I1=I1+1
    IZ(I1)=M9
260 CONTINUE
    IF (KOMP.LE.2) GOTO 270

```

```

I9=I1-1
WRITE(01,1061) I9,I9,(IZ(I),I=1,I1)
1061 FORMAT(*-ES MUESSEN MINDESTENS*,I3,* KOMPONENTENBILANZEN VORHANDEN
IN SEIN, DIE*,I3,* DER STROEME*,(I2,I3))
WRITE(01,1063)
1063 FORMAT(*0 IN UEBERBESTIMMTEN KNOTEN BEINHALTEN*)
I1=0
270 CONTINUE
GOTO 272
271 WRITE(01,1073)
1073 FORMAT(*-DIE GESAMTMATERIALBILANZ IST ALLEIN DURCH EXTENSIVE MESS
WERTE LOESBAR*)
C
C KOMPONENTENBILANZ. FESTSTELLEN, OB DAS GLEICHUNGSSYSTEM ZUR
C BERECHNUNG DER KOMPONENTENSTROEME NICHT UNTERBESTIMMT IST. WENN
C ES UEBERBESTIMMT IST, DANN KENNZEICHNE DIE STROEME IN IZM, DIE ZUR
C BESTIMMUNG DER GESAMTMATERIALBILANZ HERANGEZOGEN WERDEN KOENNEN
C
272 NSPALT=0
KNEST=L
I2=0
K1=2
IF(NKOMP.GT.1) K1=NKOMP
DO 310 K=K1,KOMP
KNOT=KNOTEN(K)
M1=0
273 M1=M1+1
IF((M1-1).EQ.KNOT) GOTO 309
275 DO 290 M=M1,KNOT
KEIMES=0
DO 280 J=M1,NSTROM
M9=NS(J,K)
IF(L(J,K,M).NE.(.AND. GA(M9,K).LT.1.E=10) KEIMES=KEIMES+1
280 CONTINUE
IF(KEIMES.GT.NSPALT) GOTO 290
IF(KEIMES-1) 282,286,290
C DIESER KNOTEN HAT NUR GEMESSENE INTENSIVE STROEME
282 KNEST=KNEST+1
DO 285 J=M1,NSTROM
M9=NS(J,K)
IF(L(J,K,M).NE.(.)) GOTO 283
GOTO 285
C ABSPEICHERN DER STROEME AUF IZM
283 DO 284 I=1,I2
IF(IZM(I).EQ.M9) GOTO 285
284 CONTINUE
I2=I2+1
IZM(I2)=M9
285 CONTINUE
DO 2851 J=M1,NSTROM
IF(L(J,K,M).NE.(.)) GOTO 2852
2851 CONTINUE
2852 CONTINUE

```

```

      IF(KOMP,LE.2)      GOTO 2855
      IF(NKOMP,NE.1)      GOTO 2855
      WRITE(01,1079)  K,(IZM(I),I=1,I2)
1079  FORMAT(*-DIE*,I3,* TE KOMPONENTENBILANZ ENTHAELT FOLGENDE STROEME
      1 IN UEBERBESTIMMTEN KNOTEN*,(I2I3))
      I2=0
2855  CALL KNOTUM(K,KNOT,M1, J,M)
      GOTO 273
C      DIESER KNOTEN HET FINEN NICHTGEMESSENEN INTENSIVEN STROM
286  DO 289 J=M1,NSTROM
      M9=NS(J,K)
      IF(L(J,K,M).NE.0 .AND. GA(M9,K).LT.1.E-10) GOTO 287
      GOTO 289
287  CALL KNOTUM(K,KNOT,M1,J,M)
      GOTO 273
289  CONTINUE
290  CONTINUE
      IF(NSPALT.GT.1)  GOTO 300
      NSPALT=NSPALT+1
      GOTO 275

C
C      AUSDRUCK DER KOMPONENTENSTROEME, DIE NICHT EINDEUTIG BESTIMMBAR
C      SIND
C
300  NSPALT=KNOT-M1+1
      WRITE(01,1083)  K
1083  FORMAT(*-FUEER DIE*, I3,* TE KOMPONENTE KOENNEN FOLGENDE STROEME
      1NICHT EINDEUTIG BESTIMMT WERDEN*)
      DO 305 M=M1,KNOT
      DO 305 J=M1,NSTROM
      M9=NS(J,K)
      IF(L(J,K,M).NE.0 .AND. GA(M9,K).LT.1.E-10) WRITE(61,1086) M9
1086  FORMAT(* STROM*,I3)
305  CONTINUE
      WRITE(01,1089)  NSPALT
1089  FORMAT(* ,DA NUR*,I3,* GLEICHUNGEN ZUR VERFUEGUNG STEHEN*)
      GOTO 310
309  WRITE(01,1090)  K
1090  FORMAT(*-DIE BILANZ DER*,I3,* TEN KOMPONENTE IST EINDEUTIG LOESBA
      1R*)
310  CONTINUE
      IF(NKOMP.GT.1)      GOTO 399
      IF(NEST,EQ.0)      GOTO 399
      IF(KOMP.GT.2)      GOTO 399

C
C      FOLGENDE BEDINGUNGEN GELTEN NUR, WENN NKOMP GLEICH 2 IST
C
C      1.BEDINGUNG. DIE ANZAHL (I1-NEST) DER AUS DER GESAMTMATERIALBILA
C      NZ NICHT BESTIMMBAREN EXTENSIVEN STROEME MUSS KLEINER ODER GLEICH
C      SEIN DER ANZAHL KNEST DER AUS DER KOMPONENTENBILANZ BESTIMMBAREN
C      EXTENSIVEN STROEME
C

```

```

WRITE(01,2027) (IZ(I),I=1,I1)
WRITE(01,2027) (IZM(I),I=1,I2)
2027 FORMAT(16I5)
IF((I1-NEST)-KNEST) 313,313,340
C
C 2.BEDINGUNG. DIE ANZAHL DER IN DER GESAMTBILANZ NICHT BESTIMMBARE
C N STROEME MINUS DER NICHT VERWENDETFN GESAMTMATERIALBILANZEN
C MUSS KLEINER ODER GLEICH SEIN DER INUEBERBESTIMMTEN KOMPONENTEN
C BILANZEN VORHANDENEN STROEME
C
313 DO 320 I=1,I1
DO 315 J=1,I2
IF(IZ(I).NE.IZM(J)) GOTO 315
IZ(I)=
GOTO 320
315 CONTINUE
320 CONTINUE
KEIMES=0
DO 325 I=1,I1
IF(IZ(I).NE.0) KEIMES=KEIMES+1
325 CONTINUE
IF(KEIMES=NEST) 330,330,350
330 WRITE(01,1096)
1096 FORMAT(*-DIE GESAMTMATERIALBILANZ WIRD DURCH DIE KOMPONENTENBILAN
1Z EINDEUTIG BESTIMMT*)
GOTO 339
340 WRITE(01,1097)
1097 FORMAT(*-FUER DIE GESAMTMATERIALBILANZ KOENNEN FOLGENDE STROEME N
1ICHT EINDEUTIG BESTIMMT WERDEN*)
DO 345 I=1,I1
345 WRITE(01,1098) IZ(I)
1098 FORMAT(* STROM*,I3)
WRITE(01,1099) NEST,KNEST
1099 FORMAT(*-DA NUR*,I3,
1 * NICHTVERWENDETE GESAMTMATERIALBILANZEN UND*/I3,* UEBERBEST
1IMMTE KOMPONENTENBILANZEN VORHANDEN SIND*)
GOTO 349
350 WRITE(01,1103)
1103 FORMAT(*-DIE VORHANDENEN MESSWERTE UND BILANZAN REICHEN NICHT AUS
1, FOLGENDE STROEME DER GESAMTMATERIALBILANZ EINDEUTIG ZU BESTIMMEN
2*)
DO 355 I=1,I1
IF(IZ(I).NE.0) WRITE(01,1106) IZ(I)
1106 FORMAT(* STROM*,I3)
355 CONTINUE
399 RETURN
END

SUBROUTINE KNOTUM (K,KNOT,M1,J,M)
C
C UNTERPROGRAMM ZUM UMSPEICHERN DER KNOTENMATRIX
C
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,MC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)

```

```

COMMON /B3/ KNOTEN(8),NK(13,4)
COMMON /B4/ Z(37),ZM(37)
INTEGER Z,ZM
C    UMSPEICHERN DER SPALTEN
DO 42 ML=1,KNOT
  Z(ML)=L(M1,K,ML)
  L(M1,K,ML)=L(J,K,ML)
  L(J,K,ML)=Z(ML)
42  CONTINUE
C    UMSPEICHERN DES SPALTEN INDEX
  Z(1)=NS(M1,K)
  NS(M1,K)=NS(J,K)
  NS(J,K)=Z(1)
  Z(1)=NK(M1,K)
  NK(M1,K)=NK(M,K)
  NK(M,K)=Z(1)
C    UMSPEICHERN DER ZEILEN
DO 43 ML=1,NSTROM
  Z(ML)=L(ML,K,M1)
  L(ML,K,M1)=L(ML,K,M)
  L(ML,K,M)=Z(ML)
43  CONTINUE
C    UMDREHEN DER VORZEICHEN
  IF (L(M1,K,M1).GT.0) GOTO 45
DO 44 ML=1,NSTROM
  L(ML,K,M1)=-L(ML,K,M1)
44  CONTINUE
45  IF (ABS(FLOAT(MPRINT/2)) .GE. (ABS(FLOAT(MPRINT))/2.))
1    GOTO 56
  WRITE(0,1055) K
1055 FORMAT(32H-UMGESTELLTE MATRIX L(J,K,M) DER I2,11H-KOMPONENTE)
  WRITE(0,890) (NS(J1,K),J1=1,NSTROM)
  WRITE(0,1062)
1062 FORMAT(1H )
DO 50 ML=1,KNOT
50  WRITE(0,900) NK(ML,K),(L(J1,K,ML),J1=1,NSTROM)
890  FORMAT(/6X,40I3)
900  FORMAT(I3,3X,40I3)
56  RETURN
END

SUBROUTINE RESANA (F,NX)
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,MC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON/B2/ BA(26,4),GA(26,4),XA(26,4),L(26,4,13),KORA(13),NS(26,4)
DIMENSION F(90)
WRITE(0,1050)
1050 FORMAT(1H1, *RESIDUENANALYSE*/ 15(1H=))
C
C    ANZAHL DER FREIHEITSGRADE
C
  IRES=M-L-NX
  WRITE(0,1055) IRES
1055 FORMAT(//* ANZAHL DER FREIHEITSGRADE=*,I4)

```

```

C
C      SUMME DER RESIDUEN
C
      SRES=0.
      S=SQRT(FF/FLOAT(MGL-NX))
      DO 10 I=1,MGL
10    SRES=SRES+F(I)/S
C      WRITE(01,1060) SRES
1060  FORMAT(//'* SUMME DER RESIDUEN=*, F12.5//* (DIE SUMME DER RESIDUEN
1    1 SOLL DIS AUF RUNDUNGSFEHLER GLEICH NULL SEIN)*)
      IF(MGL-LE,NX) GOTO 999
C
C      95 PROZENT-SCHRANKE DER NORMALVERTEILUNG
C
      IRES=0
      DO 20 I=1,MGL
      SRES=ABS(F(I)/S)
      IF(SRES.GT. 1.96) GOTO 20
      IRES=IRES+1
20    CONTINUE
      SRES=10.*FLOAT( IRES)/FLOAT(MGL)
      WRITE(01,1065) SRES
1065  FORMAT(//F6.1,* PROZENT DER MESSWERTE LIEGEN IN DER 95 PROZENT SC
1    1 HRANKE DER NORMALVERTEILUNG*)
C
C      DRUCKE 4 DER RESIDUEN
C
      WRITE(01,1070)
1070  FORMAT(//* DIE RESIDUEN WERDEN DEM BETRAG NACH IN ABFALLENDER REIH
1    1 ENFOLGE TABELLIERT*//17X,*ANZAHL*, 14X,*STROM*,12X,*KOMPONENTE*,
2    2 11X,*RESIDUEN*)
      DO 30 I=1,MGL
      SRES=0.
      IRES=0
      DO 71 K=NKOMP,KOMP
      DO 70 J=1,NSTPOM
      IF(IG(J,K).LT.1.E-14) GOTO 70
      IRES=IRES+1
      IF(ABS(F(IRES)) .LE. SPES) GOTO 70
      SRES=ABS(F(IRES))
      J1=J
      K1=K
      I1=IRES
70    CONTINUE
71    CONTINUE
      IF(F(I1).EQ.0.) GOTO 30
      F(I1)=F(I1)/S
      WRITE(61,1080) I,J1,K1,F(I1)
1080  FORMAT(/3I20,F20.2)
      F(I1)= .
30    CONTINUE
999  RETURN
      END

```

```
SUBROUTINE POSSQ ( F,X,E,ESCALE,IPRINT,MAXFUN,N)
COMMON /B1/ KOMP,NSTROM,NKOMP, FF,MC, MCF,MPRINT,MGL
COMMON /2/ W(9000)
DIMENSION F(90),X(52),E(52)
M=MGL
```

SUBROUTINE FOR MINIMISING THE SUM OF SQUARES OF M GIVEN FUNCTONS
VARIABLES

```

C      M      INTEGER REPRESENTING THE NUMBER OF FUNCTIONS F(J) IN
C              OF SQUARES
C      N      INTEGER SPECIFYING THE NUMBER OF INDEPENDENT VARIABLE
C      X      ONE-DIMENSIONAL ARRAY OF LENGTH .GE. N, CONTAINING, 0
C              TO POSSQ, THE USER'S ESTIMATE OF THE MINIMUM POSITION
C              ON RETURN FROM THE SUBROUTINE, THE MEMBERS OF X WILL
C              TO THE LATEST POINT REACHED IN THE SEARCH.
C      E      ONE-DIMENSIONAL ARRAY DEFINING THE ACCURACY TO WHICH
C              MINIMUM POSITION IS FOUND. THE SEARCH IS TERMINATED W
C              X(J) IS FOUND TO ACCURACY E(J).
C      ESCALE  PARAMETER SET BY THE USER TO ENSURE THAT THE REQUIRED
C              MINIMUM (AND NOT SOME OTHER) IS FOUND. ITS BASIC FUNC
C              TO LIMIT THE AMOUNT BY WHICH POSSQ CHANGES ITS ESTIM
C              THE MINIMUM POSITION AT EACH ITERATION. NORMALLY X(J)
C              NOT BE CHANGED BY MORE THAN ESCALE*E(J) AT EACH ITERA
C              ESCALE IS SET TOO SMALL THE SEARCH MAY TAKE LONGER TH
C              NECESSARY, IF TOO LARGE THE MINIMUM FOUND MAY NOT BE
C              EXPECTED BY THE USER.
C      IPRINT  INTEGER PARAMETER CONTROLLING PRINTING FROM POSSQ AS
C              =0 NO PRINTING
C              .GT. 0 DETAILS OF THE SEARCH ARE PRINTED EVERY IPRINT ITERAT
C              AND CONSIST OF THE CURRENT ESTIMATE OF THE MINIMUM PO
C              X(1) ... X(N), THE VALUES OF F(J) AT THIS POSITION, T
C              OF SQUARES F, AND THE TOTAL NUMBER OF TIMES EACH F(J)
C              FAR BEEN EVALUATED.
C              .LT. 0 AS IPRINT .GT. 0 BUT THE FUNCTION VALUES ARE NOT PRIN
C      MAXFUN  LIMITING THE NUMBER OF TIMES EACH F(K) IS EVALUATED,
C              SUBROUTINE WILL RETURN REGARDLESS AFTER MAXFUN CALLS
C              CALFUN.
```

ON RETURN THE SUBROUTINE WILL HAVE SET THE FOLLOWING ARGUMENTS

```

C      X      ONE-DIMENSIONAL ARRAY CONTAINING THE ESTIMATE OF X(J)
C      F      ONE-DIMENSIONAL ARRAY CONTAINING THE VALUE OF F(J) AT
C              MINIMUM POSITION.
```

POSSQ REQUIRES A ONE-DIMENSIONAL ARRAY OF LENGTH $N+(N+1)*(M+1.5*N)$
WORKING SPACE.

```

MPLUSN=M*N
KST=N+MPLUSN
NPLUS=M+1
KINV=NPLUS*(MPLUSN+1)
KSTORE=KINV-MPLUSN-1
CALL CALFUN (F,X)
```

```

NN=N+N
K=MN
DO 1 I=1,M
K=K+1
W(K)=F(I)
1 CONTINUE
IINV=2
K=KST
I=1
2 X(I)=X(I)+E(I)
CALL CLFUN (F,X)
X(I)=X(I)-E(I)
DO 3 J=1,N
K=K+1
W(K)=0.
W(J)=0.
3 CONTINUE
SUM=0.
KK=NN
DO 4 J=1,M
KK=KK+1
F(J)=F(J)-W(KK)
SUM=SUM+F(J)*F(J)
4 CONTINUE
IF (SUM) 5,5,6
5 WRITE (61,7) I
7 FORMAT (5X,8HVA(2A F(,I3,20H) UNREASONABLY SMALL)
DO 8 J=1,M
NN=NN+1
F(J)=W(NN)
8 CONTINUE
GO TO 10
6 SUM=1./SQRT(SUM)
J=K+N+1
W(J)=E(I)*SUM
DO 9 J=1,M
K=K+1
W(K)=F(J)*SUM
KK=NN+J
DO 11 II=1,I
KK=KK+NPLUS
W(II)=W(II)+W(KK)*W(K)
11 CONTINUE
9 CONTINUE
ILESS=I-1
IGAMAX=N+I-1
INCINV=N-ILESS
INCINP=INCINV+1
IF (ILESS) 13,13,14
13 W(KINV)=1.
GO TO 15
14 H=1.
DO 16 J=NPLUS,IGAMAX

```

```

      W(J)=C.
16  CONTINUE
      KK=KINV
      DO 17 II=1,ILESS
      IIP=II+1
      W(IIP)=W(IIP)+W(KK)*W(II)
      JL=II+1
      IF (JL-ILESS) 16,18.19
18  DO 20 JJ=JL,ILESS
      KK=KK+1
      JJP=JJ+N
      W(IIP)=W(IIP)+W(KK)*W(JJ)
      W(JJP)=W(JJP)+W(KK)*W(II)
20  CONTINUE
19  R=B-W(1I)*W(IIP)
      KK=KK+1NCINP
17  CONTINUE
      B=1./B
      KK=KINV
      DO 21 II=NPLUS,IGAMAX
      BB=B*(II)
      DO 22 JJ=II,IGAMAX
      W(KK)=W(KK)+HRA*W(JJ)
      KK=KK+1
22  CONTINUE
      W(KK)=R
      KK=KK+1NCINV
21  CONTINUE
      W(KK)=1
15  GO TO (27,24),IINV
24  I=I+1
      IF (I-. ) 2,2,25
25  IINV=1
      FF=0.
      KL=NN
      DO 26 I=1,M
      KL=KL+1
      F(I)=W(KL)
      FF=FF+F(I)*F(I)
26  CONTINUE
      ICONT=1
      ISS=1
      MC=N+1
      IPP=IA-S(IPRINT)*(IABS(IPRINT)-1)
      ITC=0
      IPS=1
      IPC=0
27  IPC=IP-IAABS(IPRINT)
      IF (IPC) 28,29,29
28  WRITE(J,30) ITC,MC,FF
30  FORMAT(/5X,9HITERATION,I4,10,16H CALLS OF CALFUN,5X,2HF=,E24.14)
      WRITE(61,31) (X(I),I=1,N)
31  FORMAT (5X,9HVARIALES /5E24.14))

```

```

      IF (IP=INT) 1000,1001,1001
1001 WRITE (61,32) (F(I),I=1,M)
      32 FORMAT (5X,9HFUNCTIONS,(5E24,14))
1000 IPC=IP+1
      GO TO (29,33),IPS
      29 GO TO (34,35),ICONT
      35 IF (CHANGE=1.) 1(,1),36
      10 IF (IP=INT) 1003,33,37
1003 WRITE (61,1002)
1002 FORMAT (//5X,3)HVAO2A FINAL VALUES OF VARIABLES)
      GO TO 1004
      37 WRITE (61,38)
      38 FORMAT (//5X,45HVAO2A FINAL VALUES OF FUNCTIONS AND VARIABLES)
1004 IPS=2
      GO TO 18
      33 RETURN
      36 ICONT=1
      34 ITC=ITC+1
      K=N
      KK=KST
      DO 39 I=1,N
      K=K+1
      W(K)=G.
      KK=KK+1
      W(I)=C.
      DO 40 J=1,M
      KK=KK+1
      W(I)=W(I)+W(KK)*F(J)
      40 CONTINUE
      39 CONTINUE
      DM=0.
      K=KINV
      DO 41 II=1,N
      IIP=II+N
      W(IIP)=W(IIP)+W(K)*W(II)
      JL=II+1
      IF (JL=N) 42,42,43
      42 DO 44 JJ=JL,N
      JJP=JJ+N
      K=K+1
      W(IIP)=W(IIP)+W(K)*W(JJ)
      W(JJP)=W(JJP)+W(K)*W(II)
      44 CONTINUE
      K=K+1
      43 IF (DM-ABS(W(II)+W(IIP))) 45,41,41
      45 DM=ABS(W(II)*W(IIP))
      KL=II
      41 CONTINUE
      II=N+M*LUSS*KL
      CHANGE=C.
      DO 46 I=1,N
      JL=N+I
      W(I)=C.

```

```

DO 47 J=NPLUS,NN
JL=JL+1PLUSN
W(J)=W(I)+W(J)*W(JL)
47 CONTINUE
II=II+1
W(II)=W(JL)
W(JL)=X(I)
IF (ABS(E(I)*CHANGE)-ABS(W(I))) 48,48,46
48 CHANGE=ABS(W(I)/E(I))
46 CONTINUE
DO 49 I=1,M
II=II+1
JL=JL+1
W(II)=W(JL)
W(JL)=F(I)
49 CONTINUE
FC=FF
ACC=0.1/CHANGE
IT=3
XC=0.
XL=0.
IS=3
XSTEP=-AMINI(0.5,ESCALE/CHANGE)
IF (CHANGE=1.) 50,50,51
50 ICONT=1
51 CALL V001A (IT,XC,FC,6,ACC,0.1,XSTEP)
GO TO (52,53,53,53),IT
52 MC=MC+1
IF (MC=MAXFUN) 54,54,55
55 CONTINUE
ISS=2
GO TO 53
54 XL=XC-XL
DO 57 J=1,N
X(J)=X(J)+XL*W(J)
57 CONTINUE
XL=XC
CALL CALFUN (F,X)
FC=0.
DO 58 J=1,M
FC=FC+F(J)*F(J)
58 CONTINUE
GO TO (59,59,60),IS
60 K=N
IF (FC-FF) 61,51,62
61 IS=2
FMIN=FC
FSEC=FF
GO TO 53
62 IS=1
FMIN=FF
FSEC=FC
GO TO 53

```

```

59 IF (FC-FSFC) 64,51,51
64 K=KSTORE
   GO TO (75,74),IS
75 K=N
74 IF (FC-FMIN) 65,51,66
66 FSEC=FC
   GO TO 63
65 IS=3-IS
   FSEC=FMIN
   FMIN=FC
63 DO 67 J=1,N
   K=K+1
   W(K)=X(J)
67 CONTINUE
   DO 68 J=1,M
   K=K+1
   W(K)=F(J)
68 CONTINUE
   GO TO 51
53 K=KSTORE
   KK=N
   GO TO (69,70,69),IS
70 K=N
   KK=KSTORE
69 SUM=0.
   DM=0.
   JJ=KSTORE
   DO 71 J=1,N
   K=K+1
   KK=KK+1
   JJ=JJ+1
   X(J)=W(K)
   W(JJ)=X(K)-W(KK)
71 CONTINUE
   DO 72 J=1,M
   K=K+1
   KK=KK+1
   JJ=JJ+1
   F(J)=W(K)
   W(JJ)=X(K)-W(KK)
   SUM=SUM+W(JJ)*W(JJ)
   DM=DM+F(J)*W(JJ)
72 CONTINUE
   GO TO (73,10),ISS
73 J=KINV
   KK=NPLUS=KL
   DO 76 I=1,KL
   K=J+KL-I
   J=K+KK
   W(I)=W(K)
   W(K)=W(J-1)
76 CONTINUE
   IF (KL-N) 77,78,78

```

```

77 KL=KL+1
   JJ=K
   DO 79 I=KL,N
     K=K+1
     J=J+NPLUS-I
     W(I)=W(K)
     W(K)=W(J-1)
79 CONTINUE
   W(JJ)=W(K)
   B=1./W(KL-1)
   W(KL-1)=W(N)
   GO TO 88
78 B=1./W(N)
88 K=KINV
   DO 80 I=1,ILESS
     BB=B*W(I)
     DO 81 J=I,ILESS
       W(K)=W(K)-BB*W(J)
       K=K+1
81 CONTINUE
   K=K+1
80 CONTINUE
   IF (FMIN=FF) 82,83,83
83 CHANGE=0.
   GO TO 84
82 FF=FMIN
   CHANGE=ABS(XC)*CHANGE
84 XL=-DM/FMIN
   RAD=SUM+DM*XL
   IF (RAD.LT. 0.) GO TO 999
   SUM=1./SQRT(RAD)
   K=KSTORE
   DO 85 I=1,N
     K=K+1
     W(K)=SUM*W(K)
     W(I)=0.
85 CONTINUE
   DO 86 I=1,M
     K=K+1
     W(K)=SUM*(W(K)+XL*F(I))
     KK=NN+1
     DO 87 J=1,N
       KK=KK+1PLUSN
       W(J)=W(J)+W(KK)*W(K)
87 CONTINUE
86 CONTINUE
   GO TO 14
999 WRITE (61, 998) SUM,DM,XL
998 FORMAT (11H SQRT ERROR,10X,5HSUM =,E13.5,10X,4HDM =,E13.5,10X,
14HXL =,E13.5)
STOP
END

```

```

SUBROUTINE VD01A (ITEST,X,F,MAXFUN,ABSACC,RELACC,XSTEP)
GO TO (1,2,2),ITEST
2 IS=6-ITEST
  ITEST=1
  IINC=1
  XINC=XSTEP*XSTEP
  MC=IS-3
  IF (MC) 4,4,15
3 MC=MC+1
  IF (MAXFUN-MC) 12,15,15
12 ITEST=4
43 X=DB
  F=FB
  IF (FB-FC) 15,15,44
44 X=DC
  F=FC
15 RETURN
  1 GO TO (5,6,7,A),IS
  8 IS=3
  4 DC=X
  FC=F
  X=X+XSTEP
  GO TO 3
  7 IF (FC=F) 9,10,11
10 X=X+XINC
  XINC=XINC+XINC
  GO TO 3
  9 DB=X
  FB=F
  XINC=-XINC
  GO TO 13
11 DB=DC
  FB=FC
  DC=X
  FC=F
13 X=(DC+DB)-DB
  IS=2
  GO TO 5
  6 DA=DB
  DB=DC
  FA=FB
  FB=FC
32 DC=X
  FC=F
  GO TO 14
  5 IF (FB-FC) 16,17,17
17 IF (F=FB) 18,32,32
18 FA=FB
  DA=DB
19 FB=F
  DB=X
  GO TO 14
16 IF (FA-FC) 21,21,20

```

```

20 XINC=FB
   FA=FC
   FC=XINC
   XINC=DA
   DA=DC
   DC=XINC
21 XINC=DC
   IF ((D-DB)*(D-DC)) 32,22,22
22 IF (F-FA) 23,24,24
23 FC=FB
   DC=DB
   GO TO 19
24 FA=F
   DA=X
14 IF (FB-FC) 25,25,29
25 IINC=2
   XINC=D
   IF (FB-FC) 29,45,29
29 D=(FA-FB)/(DA-DB)-(FA-FC)/(DA-DC)
   IF (D*(DB-DC)) 33,33,37
37 D=0.5*(DB+DC-(FB-FC)/D)
   IF (ABS(D-X)-ABS(ABSACC)) 34,34,35
35 IF (ABS(D-X)-ABS(D*PELACC)) 34,34,36
34 ITEST=2
   GO TO 43
36 IS=1
   X=D
   IF ((DA-DC)*(DC-D)) 3,26,38
38 IS=2
   GO TO (39,40),IINC
39 IF (ABS(XINC)-ABS(DC-D)) 41,3,3
33 IS=2
   GO TO (41,42),IINC
41 X=DC
   GO TO 10
40 IF (ABS(XINC-X)-ABS(X-DC)) 42,42,3
42 X=0.5*(XINC+DC)
   IF ((XINC-X)*(X-DC)) 26,26,3
45 X=0.5*(DB+DC)
   IF ((DB-X)*(X-DC)) 26,26,3
26 ITEST=3
   GO TO 43
END

```

Anhang III: Auswertung der Versuche zur Blasengrößenmessung

III.1 Grundgleichungen

Die Blasen volumen-Verteilungskurve im Vielkanalzähler FHT 400 (Abschnitt 4.1 und Abb. 4.1) wird sukzessiv durch die Kanalnummern $n = N_0 \dots N_1$ ($N_0 \geq 0$ und $N_1 \leq 399$) und den in den Kanälen gespeicherten Ereignissen W_n an den Tischrechner DIEHL Combitron S ausgegeben. Zur Dokumentation können die Kanalnummern $n = N_0 \dots N_1$ und die in den Kanälen gespeicherte Blasenanzahl W_n ausgedruckt werden. Im Tischrechner werden die Summen $\sum W_n$ und $\sum W_n \cdot (n+1)$ gebildet.

Nach beendeter Ausgabe wird mit dem im Steigrohr gemessenen Blasen volumen ΔV (Höhe, um die der Wasserspiegel im Steigrohr durch die aufsteigenden Blasen während der Versuchsdauer abgesunken ist, multipliziert mit dem Steigrohrquerschnitt) das mittlere Volumen der Blasen V_m berechnet. Damit das mittlere Blasen volumen auf den Druck am Meßort bezogen ist, wird ΔV zuerst auf Atmosphärendruck durch die Messung des Unterdrucks p_u im Steigrohr (Zeigerinstrument von Firma Alexander Wiegand, Typ 111. 100. - 1/0 kp/cm²) und dann auf den statischen Druck p_{stat} der Trübe am Meßort umgerechnet.

$$V_m = \frac{1 - p_u}{1 + p_{stat}} \cdot \frac{\Delta V}{\sum_{n=N_0}^{N_1} W_n} \quad (III.1)$$

Der Mittelwert n_m der Volumenverteilungskurve im Vielkanalzähler wird aus

$$n_m = \frac{\sum_{n=N_0}^{N_1} W_n (n+1)}{\sum_{n=N_0}^{N_1} W_n} \quad (\text{III.2})$$

bestimmt. Der Mittelwert V_m ist n_m direkt proportional:

$$k = \frac{V_m}{n_m} = \frac{1-p_u}{1+p_{\text{stat}}} \frac{\Delta V}{\sum_{n=N_0}^{N_1} W_n (n+1)} \quad (\text{III.3})$$

Mit dem Proportionalitätsfaktor k kann die Volumenverteilungskurve, die im Vielkanalzähler als Funktion der Kanalnummern gegeben ist, in Abhängigkeit der Blasenvolumen $V [\text{mm}^3]$ berechnet werden.

$$V = k \cdot n \quad (\text{III.4})$$

Während der Versuche in der Flotationsanlage Meggen wurden zur sofortigen Kontrolle der Meßergebnisse mit der Gleichung (III.1) das mittlere Blasenvolumen V_m berechnet. Wegen der hohen Rechenzeit des Tischrechners bei der Abfrage und Umrechnung bis zu 400 Versuchspunkten wurde die ausführliche Versuchsauswertung zur Berechnung der Summenkurven und Momente der Verteilungskurven [38], [39] für die Blasenoberflächen auf den Rechner CDC 3300 mit dem Rechenprogramm VERBLA durchgeführt.

III.2 Rechenprogramm für DIEHL Combitron S zur Berechnung der Gleichung (III.1):

a) Löschen: x, $\bar{x}$

b) Aufruf des Vielkanalzählers FHT 400: PO, 0, #, 0, ~~##~~, +, A

Durch die Einstellung des Vielkanalzählers auf AUSGABE werden die angewählten Kanäle automatisch vom Tischrechner aufgerufen.

c) Nach dem Ausdruck der Verteilungskurve Berechnung von V_m :
 $V, :, *, \#, x, 1., +, p_u, -, *, :, 1., +, p_{stat}, +, *, =$

III.3 Rechenprogramm VERBLA zur Berechnung der Summenkurven und Momente der Verteilungskurven von Blasen Größen (USASI-FORTRAN)

1. Eingabe

2.1 Parameterkarte

Spalte	Format	Bezeichnung	Bedeutung
01-05	I 5	KANAL	Anzahl der Kanäle
06-15	F 10.3	DELV	Gesamtvolumen aller Blasen im Steigrohr
16-25	F 10.3	P	Druck des Gesamtblasenvolumen im Steigrohr (atu)
26-35	F 10.3	DLUFT	Gesamtluftdurchsatz in der Meßzelle (m^3/h)
36-45	F 10.3	PSTAT	Druck am Meßort (atu)

2.2 Datenkarten

Im Format 20 I 4 werden die Anzahl der Ereignisse pro Kanal eingegeben.

3. Arbeitsweise des Programms

Der hier beschriebene Programmablauf ist in Boxen gegliedert, die im Programm wiederzufinden sind.

- BOX 1 Einlesen der Parameter- und Datenkarten. Ausdruck der Parameter.
- BOX 2 Berechnung der Summe aller Ereignisse WN und der Summe aus den Ereignissen pro Kanal multipliziert mit der Kanalnummer WNN
- BOX 3 Berechnung der Summenkurve WSUM und der Verteilungskurve W

- BOX 4 Berechnung des Gesamtblasenvolumen am Meßort. Als apparaturbezogener Parameter tritt die Zahl 250 auf, die die während der Meßdauer entstandene Höhendifferenz (mm) des Wasserspiegels im Steigrohr in Volumen (mm^3) umrechnet
- BOX 5 Berechnung des Proportionalitätsfaktors, der angibt, welchem Blasenvolumen eine bestimmte Kanalnummer entspricht.
- BOX 6 Berechnung der den Blasenvolumen entsprechenden Oberfläche und Durchmesser
- BOX 7 Ausdruck der Summenkurve und der entsprechenden Volumina und Durchmesser der Blasen. Mit Kenntnis der Summenkurve kann leicht die Verteilungskurve gezeichnet werden
- BOX 8 Korrektur für die Volumina, Oberflächen und Durchmesser der Blasen, die nun für die Mitte jedes Kanals berechnet werden
- BOX 9 Berechnung der 4 Momente, der Schiefe und der Kurtosis der Verteilung
- BOX 10 Berechnung der in der Meßzelle durchgesetzten Blasenanzahl und Blasengrenzfläche (m^2/h)
- BOX 11 Ausdruck des Proportionalitätsfaktors, der Blasenanzahl und der Blasengrenzfläche
- BOX 12 Ausdruck der Momente, der Schiefe und der Kurtosis der Verteilungskurve

```

C      PROGRAM VERBLA
C
C      DIMENSION NW(400),W(400),DB(400),OB(400),VB(400),DMOM(4),OMOM(4),
1      VMOM(4), WSUM(400)
C
C      BOX 1
C
1      READ(6,1115) KANAL,DELV,P,DLUFT,PSTAT
1115  FORMAT(15,4F10.3)
      WRITE(11,1120) KANAL,DELV,P,DLUFT,PSTAT
1120  FORMAT(1H1*ANZAHL DER KANAEL=*,I5/* GESAMTVOLUMEN=*,F11.3/
1* DRUCK IM STEIGROHR=*,F5.3/* LUFTDURCHSATZ=*,F11.3/ * DRUCK AM M
2ESSORT=*,F7.3)
      READ(6,1125) (NW(I),I=1,KANAL)
1125  FORMAT(20I4)
C
C      BOX 2
C
      NN=1
      N=1
      DO 30 I=1,KANAL
      NN=NN+N*NW(I)
30      N=N+NW(I)
      WNN=NN
      WNN=N
C
C      BOX 3
C
      DO 35 I=1,KANAL
      W(I)=FLOAT(NW(I))/WNN
35      WSUM(1)=W(1)
      DO 40 I=2,KANAL
      WSUM(I)=WSUM(I-1)+W(I)
40
C
C      BOX 4
C
      VGFS=(1.-P)*DELV*25./ (1.+PSTAT)
C
C      BOX 5
C
      PROPP=VGFS/WNN
C
C      BOX 6
C
      DO 50 I=1,KANAL
      VB(I)=-ROPP*FLOAT(I)
      DB(I)=(VB(I)/.5236)**(1./3.)
50      OB(I)=(6.*VB(I))/DB(I)
C
C      BOX 7
C
      WRITE(11,1060) (WSUM(I),DB(I),OB(I),VB(I), I=1,KANAL)
1060  FORMAT(*-HAEUFIGKEIT FUER*,4X, *BLASENDURCHMESSER*,3X, *BLASENOB

```

```

C      1ERFLAECH*3X,*BLASENVOLUMEN*/(F12.4,8X,F13.3,6X,F12.3,6X,F12.3)
C
C      BOX 8
C
C      DO 53 I= 1,KANAL
C      VB(I)=PROP*(FLOAT(I)-.5)
C      DB(I)=(VB(I)/.5236)**(1./3.)
53    OB(I)=(6.*VB(I))/DB(I)
C
C      BOX 9
C
C      DO 55 J=1,4
C      DMOM(J)=0.
C      OMOM(J)=0.
55    VMOM(J)=0.
C      DO 60 I=1,KANAL
C      DMOM(I)=DMOM(I)+DB(I)*W(I)
C      OMOM(I)=OMOM(I)+OB(I)*W(I)
60    VMOM(I)=VMOM(I)+VB(I)*W(I)
C      DO 80 I=1,KANAL
C      DO 80 J=2,4
C      DMOM(J)=DMOM(J)+(DB(I)-DMOM(1))*J*W(I)
C      OMOM(J)=OMOM(J)+(OB(I)-OMOM(1))*J*W(I)
80    VMOM(J)=VMOM(J)+(VB(I)-VMOM(1))*J*W(I)
C      DPEAK=DMOM(4)/DMOM(2)**2
C      OPEAK=OMOM(4)/OMOM(2)**2
C      VPEAK=VMOM(4)/VMOM(2)**2
C      DSCHIE=DMOM(3)**2/DMOM(2)**3
C      OSCHIE=OMOM(3)**2/OMOM(2)**3
C      VSCHIE=VMOM(3)**2/VMOM(2)**3
C
C      BOX 10
C
C      BLASAN=DLUFT*1.E9/(VMOM(1)*3600.)
C      GRENZ=OMOM(1)*BLASAN*1.F=06*3600.
C
C      BOX 11
C
C      WRITE(21,1165)PROP,BLASAN,GRENZ.
1165  FORMAT(  **PROPORTIONALITAETSFAKTOR *,F7.4/  * ANZAHL DER DURCHGESE
ITZTEN *BLASEN*,F10.0/  * DURCHGESETZTE GRENZFLAECHE IN MXM/H=*,
2F12.3)
C
C      BOX 12
C
C      WRITE(21,1070) (DMOM(J),J=1,4),DSCHIE,OPEAK
C      WRITE(21,1080) (OMOM(J),J=1,4),OSCHIE,OPEAK
C      WRITE(21,1090) (VMOM(J),J=1,4),VSCHIE,VPEAK
1070  FORMAT(  **KENNGROESSEN*/20X,**MITTELWERT* ,5X,  *2.MOMENT*,7X,
1  *3.MOMENT*,7X,  *4.MOMENT*, 7X,**SCHIEFE*,8X,**KURTOSIS*/
2  * DURCHMESSER*,3X,F13.5,5F15.5)
1080  FORMAT(* OBERFLAECHE*,3X,F13.5,5F15.5)
1090  FORMAT(* VOLUMEN*, 7X,F13.5,5F15.5)
C      STOP
C      END

```

Literaturverzeichnis

- [1] Lengler, P.: Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
- [2] Todtenhaupt, E.K.: Chemie Ing. Technik 6 (1971) 336 - 342
- [3] Hoffmann, U., Hofmann, H.: "Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie (1971)
- [4] Powell, M.J.D.,: "A Fortran Subroutine for solving systems of nonlinear algebraic equations". Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire (1968)
- [5] Powell, M.J.D.: Comp. J. 7 (1965) 303 - 307
- [6] Levenberg, K.: Q. Appl. Math. 2 (1944) 164 - 168
- [7] Marquardt, D.W.: Soc. Ind. Appl. Math. J. 11 (1963) 431 - 441
- [8] Wegstein, J.H.: Comm. Assoc. Comp. Mach. 1, 9 (1958)
- [9] Nelder, J.A., Mead, R.: Comp. J. 7 (1965) 308 - 313
- [10] Cavett, R.H.: Proc. Amer. Petr. Inst. 43 III (1963) 57
- [11] Ledet, W.P., Himmelblau, D.M.: Advances in Chemical Engineering 8 (1970) 98 - 245
- [12] Ledet, W.P.: Ph. D. Thesis. Univ. of Texas (1968)
- [13] Steward, D.V.: Soc. Ind. Appl. Math. Rev. 4 (1962) 321
- [14] Steward, D.V.: J. Soc. Appl. Math. Numerical Anal. B 2 (1965) 345
- [15] Rubin, D.I.: C.E.P. Symposium Ser. No. 37 58 (1962) 54

- [16] Ravicz, A.E., Norman, R.L.: Chem. Engng. Progr. 60 (1964) 71
- [17] CHIPS User's Manual, The Service Bureau Corporation, New York
- [18] Kesler, M.G., Griffiths, P.R.: Proc. Amer. Petr. Inst. 43 III (1963) 49
- [19] Shannon, P.T., Frantz, D.R.: The PACER System Manual (1966)
- [20] Kenney, L.N.: M.S. Thesis, University of Tennessee (1966)
- [21] Norman, R.L., Ravicz, A.E.: User's Manual California Research Corporation, Richmond, California (1964)
- [22] Steward, D.G.: Electronic Systems Laboratory Cambridge, Massachusetts (1967)
- [23] Ketchum, R.G.: Europäisches Symposium über "Die Anwendung elektronischer Rechner", Florenz, Italien (1970)
- [24] Abramowitz, M.: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications (1965) 991
- [25] Václavek, V.: Coll. Czech. Chem. Comm. 34 (1969) 364 - 372
- [26] Václavec, V: Chem. Engng. Sci., 24 (1969) 947 - 955
- [27] Draper, N. R., Smith, H.: Applied Regression Analysis, John Wiley (1967)
- [28] Anscombe, F.J.: Technometrics 2 (1960) 123 - 147
- [29] Zurmühl, R.: "Matrizen", Springer Verlag (1964)

- [30] Nagiev, M.F.: Chem. Engng. Prog. 53 297 (Juni 1957)
- [31] Nagiev, M.F.: "The Theory of Recycle Processes"
The Macmillan Company, New York, (1964)
- [32] Rosen, E.M.: Chem. Engng. Prog. 58 69 (Oktober 1962)
- [33] Steward, D.G.: "Computer - aided Chemical Process
Design", Electronic Systems Laboratory, Cambridge,
Massachusetts (1967)
- [34] Spendley, W., Hext, G.R., Himsworth, F.R.: Techno-
metrics 4 (1962) 441-461
- [35] Lengler, P., Hofmann, H.: Preprints der Tagung über
Blasen und Schäume der VTG, Nürnberg (Sept. 1971)
- [36] Gaudin, A.M.: "Flotation" Mc Graw - Hill (1957)
- [37] Glembotskii, V.A., and others: "Flotation Agents"
Israel Program, Jerusalem (1970)
- [38] Hald, A.: "Statistical Theorie with Engineering
Application", John Wiley (1952)
- [39] Cooper, B.E.: "Statistics for Experimentalists",
Pergamon Press (1969)
- [40] Mood, A.M., Graybill, F.A.: "Introduction to the
Theory of Statistics", Mc Graw - Hill (1963)
- [41] Himmelblau, D.M.: "Process Analysis by Statisti-
cal Methods", John Wiley (1970)
- [42] Himmelblau, D.M.: "Process Analysis and Simulation",
John Wiley (1968)
- [43] Williams, E.J.: "Regression Analysis", John Wiley
(1959)
- [44] Nagel, O., Kürten, H.: Chemie - Ing. Techn. 43
(1971) 835

- [45] Sutherland, K.L., Wark, I.W.: "Principles of Flotation", Melbourne (1955)
- [46] Klassen, V.J., Mokrousov, V.A.: "An Introduction of the Theory of Flotation", London (1963)
- [47] Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley, New York (1967)
- [48] Rudd, D.F., Watson, C.C.: "Strategy of Process Engineering" John Wiley (1968)
- [49] Crowe, C.M. and others: "Chemical Plant Simulation", Prentice-Hall (1971)
- [50] Rosenbrock, H.H., Storey, C.: Pergamon Press, Oxford (1966) 64 - 68
- [51] Froth Flotation, 50th Anniversary Volume: The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. (1962)
- [52] Bussemaker, H.Th., van der Berg, R.: "The Use of CHIPS", Europäisches Symposium über "Die Anwendung elektronischer Rechner", Florenz, Italien (1970)
- [53] Orbach, O., Crowe, C.M.: Canad. J. of Chem. Eng. 49 (1971) 509
- [54] Privatmitteilung von Dr. Bergmann, Sachtleben AG, Meggen

Symbolverzeichnis

a	Grenzflächendurchsatz [m^2/h]
b	Konstante
<u>b</u>	Gewichte der Fehlerabweichungen
<u>B</u>	Diagonalmatrix der Gewichte
c	Konzentration [kg/kg], [kg/m^3]
<u>d</u>	Gewichte der Bilanzgleichungen
<u>D</u>	Diagonalmatrix der Gewichte
f	Selektivität
<u>f</u> _S	Zielfunktionen
F	Zielfunktion
F _n	Anzahl der Funktionsaufrufe
<u>g</u>	Meßwerte
<u>g</u>	Gasdurchsatz [m^3/h]
h	Maximalbeladung [kg/m^3]
k	Reziprokwert vom Hydrophobierungsgrad [kg/kg], [kg/m^3], Konstante, Knoten
<u>K</u>	Knotenmatrix
M	Anzahl der Bilanzgleichungen, Masse
p	Gleichgewichtsbedeckungsgrad
r	Flotationsgeschwindigkeit [kg/h]
s	Strom
S	Anzahl der Ströme
t	Zeit, Bedeckungsgrad
<u>U</u>	Diagonalmatrix der Gesamtmaterialströme
V	Volumen
<u>V</u>	Komponentenmatrix

<u>w</u>	Unabhängige Variable für Material- oder Energieströme
W	Wahrscheinlichkeit
<u>x</u>	Variable für Material- oder Energieströme
<u>y</u>	Abhängige Variable für Material- oder Energieströme
<u>Z</u>	Matrix der Bilanzgleichungen
<u>z</u>	Vektor der Bilanzgleichungen
<u>x</u> ^T	Transponierter Vektor <u>x</u>
<u>x</u> [*]	Variable <u>x</u> am Minimum der Zielfunktion
<u>δ</u>	Fehler in den Bilanzgleichungen
<u>ε</u>	Differenz zwischen Meßwert und Schätzwert
<u>ε</u>	Rechengenauigkeit
<u>λ</u>	Lagrangescher Multiplikator
<u>v</u>	Freiheitsgrad
<u>ρ</u>	Dichte [kg/m ³]
<u>σ</u>	Varianz
<u>τ</u>	Verweilzeit

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann danke ich für die interessante Themenstellung und für seine Anregungen und Ratschläge, die zum zügigen Fortgang der Arbeit beigetragen haben. Weiter danke ich Herrn Dipl. Ing. U. Hoffmann für seine Unterstützung bei der mathematischen Behandlung der Bilanzierung mit Fehlerausgleichsrechnung, sowie Herrn Schneider und Herrn Scheler für ihre ideenreiche Mitarbeit beim Versuchsaufbau.

Mein Dank gilt ebenso der Firma Sachtleben in Meggen, bei der ein großer Teil der experimentellen Untersuchungen und Analysen durchgeführt werden konnte.

Lebenslauf

von Friedrich Kaufmann, geboren am 24.10.1942 in Posen

Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Staatsangehörigkeit: Österreich

Ausbildung:

1960 Mittlere Reife in Hamburg

1963 Beendigung der Lehre als Zentralheizungsbauer bei
der Firma Rud. Otto Meyer in Hamburg als Facharbeiter

1964 Abitur am Staatlichen Abendgymnasium für Berufstätige
in Kassel

1969 Diplom an der TH Darmstadt, Fakultät Maschinenbau

1972 Voraussichtlich Promotion am Institut für Technische
Chemie I der Universität Erlangen/Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990